



TUGAS AKHIR - RE 141581

**RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI
PUKUK MENGGUNAKAN TEKNIK PRESIPITASI DAN
PENAMBAHAN AERASI**

**WIDYA PRIHESTI ISWARANI
3314100074**

**Dosen Pembimbing:
IDAA Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D.**

**DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN
Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**



TUGAS AKHIR - RE 141581

***RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI
PUKUP MENGGUNAKAN TEKNIK PRESIPITASI DAN
PENAMBAHAN AERASI***

**WIDYA PRIHESTI ISWARANI
3314100074**

**Dosen Pembimbing:
IDAA Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D.**

**DEPARTEMEN TEKNIK LINGKUNGAN
Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018**



FINAL PROJECT - RE 141581

**PHOSPHATE RECOVERY FROM FERTILIZER INDUSTRY
WASTEWATER USING PRECIPITATION AND AERATION
TECHNIQUES**

WIDYA PRIHESTI ISWARANI
3314100074

Supervisor:
IDAA Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D.

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
Fakulty of Civil, Environmental, and Geo Engineering
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2018

LEMBAR PENGESAHAN

**Recovery Fosfat Dari Limbah Cair Industri Pupuk
Menggunakan Teknik Presipitasi dan Penambahan Aerasi**

TUGAS AKHIR

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Teknik
pada**

**Program Studi S-1 Departemen Teknik Lingkungan
Fakultas Teknik Sipil, Lingkungan, dan Kebumihan
Institut Teknologi Sepuluh Nopember**

Oleh:

WIDYA PRIHESTI ISWARANI

NRP. 3314100074

Disetujui oleh pembimbing Tugas Akhir:



**I D A A Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D
NIP. 19750212 199903 2 001**



RECOVERY FOSFAT DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PUKUP MENGGUNAKAN TEKNIK PRESIPITASI DAN PENAMBAHAN AERASI

Nama : Widya Prihesti Iswarani
NRP : 3314100074
Jurusan : Teknik Lingkungan
Dosen Pembimbing : IDAA Warmadewanthi, ST., MT.,
Ph.D.

ABSTRAK

Limbah cair PT Petrokimia Gresik yang mengandung fosfat dan amonium dengan konsentrasi tinggi dapat diolah menggunakan teknik presipitasi untuk mendapatkan *struvite*. *Struvite* adalah pupuk yang dapat menjadi sumber alternatif pupuk fosfat. *Struvite* terbentuk apabila larutan yang mengandung ion-ion fosfat bereaksi dengan magnesium dan amonium dalam kondisi alkali. Tujuan dari penelitian ini adalah menentukan kemampuan teknik presipitasi dan penambahan aerasi untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*, menentukan laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat, dan menganalisis pengaruh laju aerasi terhadap pH dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ optimum pada pembentukan *struvite*.

Nilai variasi laju aerasi akan disesuaikan dengan pH optimum hasil permodelan dengan mengacu hasil penelitian terdahulu. Variasi pH dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ dipilih berdasarkan permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC. Laju aerasi yang digunakan adalah 4, 16, dan 32 $LL^{-1}min^{-1}$ untuk mencapai pH 8; 8,5; dan 9. Rasio molar yang digunakan adalah 1,5:15:1; 2:15:1; 2,5:15:1; dan 3:15:1 dengan presipitan $MgCl_2$. Pengoperasian reaktor dilakukan dengan sistem *batch*. Sampel akan diaerasi menggunakan *aerator air pump* hingga tercapai pH optimum sesuai hasil permodelan. *Running* presipitasi dilakukan dengan kecepatan pengadukan 158 rpm selama 60 menit dan dilanjutkan dengan sedimentasi selama 30 menit. Selama proses presipitasi berlangsung, pH

akan terus dipantau menggunakan pH meter. Parameter yang diuji adalah pH, *residual* amonium, *residual* fosfat, DO, dan karakteristik presipitat menggunakan SEM, EDX, dan XRD.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa teknik presipitasi dapat digunakan untuk *recovery* fosfat dan penambahan aerasi dapat meningkatkan pH hingga mendekati pH optimum presipitasi *struvite*. Laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat adalah $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. *Recovery* fosfat yang diperoleh dari teknik ini adalah 99,9%. Pada laju aerasi optimum, maka pH yang dapat dicapai adalah $8,5 \pm 0,2$ dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ untuk pembentukan *struvite* optimum adalah 1,5:15:1. Konsentrasi awal amonium adalah 12.282,60 mg/L dan *residual* amonium adalah 8.215,28 mg/L. Konsentrasi awal fosfat adalah 4.180,33 mg/L dan *residual* fosfat adalah 1,90 mg/L. Analisis SEM-EDX menunjukkan presipitat berbentuk batang panjang dengan unsur utama penyusun berupa Mg, P, N, dan O. Hasil analisis XRD yang dicocokkan dengan aplikasi Match! menunjukkan bahwa presipitat yang terbentuk adalah *struvite* yang memiliki rumus kimia $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Kata Kunci: aerasi, amonium, fosfat, presipitasi, *struvite*

PHOSPHATE RECOVERY FROM FERTILIZER INDUSTRY WASTEWATER USING PRECIPITATION AND AERATION TECHNIQUES

Name : Widya Prihesti Iswarani
NRP : 3314100074
Study Programme : Environmental Engineering
Supervisor : IDAA Warmadewanthi, ST., MT.,
Ph.D.

ABSTRACT

PT Petrokimia Gresik wastewater contains high amount of phosphate and ammonium which make it feasible to be treated with precipitation technology to form struvite. Struvite is an alternative source for phosphate fertilizer. Struvite is formed when solution containing phosphate ions reacts with magnesium and ammonium within alkaline condition. The aims of this research were to determine the ability of precipitation and aeration techniques to recover phosphate in the form of struvite, to determine the optimum aeration flow rate on phosphate recovery, and to analyze the effects of aeration flow rate on the optimum pH and molar ratio of $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ in the formation of struvite.

Variations of aeration flow rate were adjusted with the optimum pH which were obtained from modelling and referring to the previous research. Variations of pH and molar ratio of $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ were chosen from modelling using PHREEQC. Aeration flow rates were 4, 16, and 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ to raise the pH until 8; 8,5; and 9. Molar ratio variations of $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ were 1,5:15:1; 2:15:1; 2,5:15:1; and 3:15:1 with precipitating agent of MgCl_2 . Reactors were operated in batch system. Samples were aerated using air pump aerator until it reached the optimum pH according to the modeling result. The precipitation was performed at a mixing rate of 158 rpm for 60 minutes and continued with 30 minutes for sedimentation.

During the precipitation process, pH was monitored continuously using pH meter. The parameters observed on this study were pH, residual of ammonium, residual of phosphate, DO, and the characteristics of precipitates using SEM, EDX, and XRD.

Results of this experiment showed that precipitation technique was capable to recover phosphate and aeration was capable to raise the pH near the optimum pH of struvite precipitation. The optimum aeration flow rate was $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. The percentage of phosphate recovery was 99,9%. Over the optimum aeration flow rate, the optimum pH was $8,5 \pm 0,2$ and molar ratio of $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ to form struvite was 1,5:15:1. Initial concentration of ammonium was 12.282,60 mg/L and residual of ammonium was 8.215,28 mg/L. Initial concentration of phosphate was 4.180,33 mg/L and residual of phosphate was 1,90 mg/L. SEM-EDX analysis showed that the precipitates were long and rod-alike with the main component of Mg, P, N, and O. XRD analysis which was matched with Match! software showed that the precipitate formed was struvite with the chemical formula of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Keywords: aeration, ammonium, phosphate, precipitation, struvite

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT dan junjungan-Nya Rasulullah Muhammad SAW karena atas berkat, rahmat dan hidayah-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir ini. Tugas akhir ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana pada program studi Strata-1 (S-1) Departemen Teknik Lingkungan FTSLK ITS Surabaya.

Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu IDAA Warmadewanthi, S.T., M.T., Ph.D. selaku dosen pembimbing tugas akhir yang telah membimbing hingga selesainya penulisan tugas akhir.
2. Ibu Prof. Dr. Yulinah Trihadiningrum, M.App.Sc., Ibu Dr. Ir. Ellina S. Pandebesie, MT., dan Bapak Dr. Ali Masduqi, S.T., M.T. selaku dosen penguji.
3. Bapak Bagus Eka Saputra selaku pembimbing lapangan dan seluruh pihak PT Petrokimia Gresik yang telah membantu dalam penyelesaian tugas akhir ini.
4. Seluruh laboran di Departemen Teknik Lingkungan ITS, Departemen Teknik Material dan Metalurgi, Departemen Teknik Kimia, dan LPPM ITS yang telah membantu selama pengerjaan tugas akhir ini.
5. Kedua orang tua dan saudara yang terus-menerus memberikan doa dan dukungan.
6. Teman-teman S-1 Teknik Lingkungan ITS angkatan 2014 yang selalu memberikan doa dan semangat.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan laporan tugas akhir ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan. Semoga laporan tugas akhir ini dapat memberikan ilmu yang bermanfaat bagi para pembaca.

Surabaya, Januari 2018

Penulis

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR ISI

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
DAFTAR SINGKATAN	xix
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Ruang Lingkup Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKAA	5
2.1 Air Limbah PT Petrokimia Gresik	5
2.2 Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk	5
2.3 Potensi <i>Recovery</i> Fosfat dari Air Limbah PT Petrokimia Gresik	6
2.4 Presipitasi <i>Struvite</i>	7
2.4.1 Pembentukan <i>Struvite</i>	8
2.4.2 Faktor yang Mempengaruhi Presipitasi <i>Struvite</i>	10
2.5 Penelitian Terdahulu	16

2.6 Aplikasi PHREEQC	18
BAB 3 METODE PENELITIAN	21
3.1 Kerangka Penelitian	21
3.2 Ide Penelitian	23
3.3 Studi Literatur	23
3.4 Pelaksanaan Penelitian	24
3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan	24
3.4.2 Pengambilan Sampel	26
3.4.3 Penelitian Pendahuluan	27
3.4.4 Penelitian Utama	28
3.4.5 Hasil dan Pembahasan	32
3.5 Kesimpulan dan Saran	33
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 Penelitian Pendahuluan	35
4.1.1 Uji Karakteristik Air Limbah	35
4.1.2 Hasil Prediksi Variasi pH dan Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] Menggunakan Aplikasi PHREEQC	36
4.2 Penelitian Utama	44
4.2.1 Kemampuan Aerasi untuk Meningkatkan pH	44
4.2.2 Pengaruh Aerasi dan pH terhadap Efisiensi <i>Removal</i> Fosfat dan Amonium	49
4.2.3 Pengaruh Rasio Molar terhadap Efisiensi <i>Removal</i> Fosfat dan Amonium	54
4.2.4 Analisis <i>Dissolved Oxygen</i> (DO)	56
4.2.5 Karakteristik Presipitat yang Terbentuk	59

4.2.6 Analisis Kemurnian Presipitat Menggunakan Metode <i>Wet Analysis</i>	71
4.2.7 Perbandingan Biaya Operasional Antara Aerasi dengan Penambahan Bahan Kimia	72
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	75
5.1 Kesimpulan.....	75
5.2 Saran.....	75
DAFTAR PUSTAKA.....	77
LAMPIRAN A	85
LAMPIRAN B	91
LAMPIRAN C	103
LAMPIRAN D	105
LAMPIRAN E	107
LAMPIRAN F	113
LAMPIRAN G	117
LAMPIRAN H	121
BIODATA PENULIS.....	123

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Kristal <i>Struvite</i> Tidak Beraturan (Rahman <i>et al.</i> , 2011)	9
Gambar 2.2 Kristal <i>Struvite</i> Berbentuk Seperti Kubus (Cho <i>et al.</i> , 2009).....	9
Gambar 2.3 Kristal <i>Struvite</i> Berbentuk Batang Tidak Beraturan (Le Corre <i>et al.</i> , 2007)	9
Gambar 2.4 Bentuk Spesies Ion Fosfat Sebagai Fungsi pH..	12
Gambar 2.5 Pengaruh pH dan Temperatur Pada Fraksi <i>Undissociated Ammonia</i> (F)	12
Gambar 2.6 Hubungan Antara Kenaikan pH dengan Waktu Aerasi, Debit Aerasi, Ukuran Gelembung, dan Kedalaman <i>Diffuser</i> (Zhao <i>et al.</i> , 2015)	13
Gambar 2.7 Hubungan Antara G.td dengan <i>Removal</i> NH ₄ -N dan PO ₄ -P (Kim <i>et al.</i> , 2009)	15
Gambar 3.1 Kerangka Penelitian	22
Gambar 3.2 Inlet <i>Point</i> L.....	26
Gambar 3.3 Rangkaian Alat Penelitian	30
Gambar 4.1 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC.....	37
Gambar 4.2 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC.....	38
Gambar 4.3 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC.....	38
Gambar 4.4 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC.....	38
Gambar 4.5 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC.....	39

Gambar 4.6 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	39
Gambar 4.7 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 4:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	40
Gambar 4.8 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL ⁻¹ min ⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	455
Gambar 4.9 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL ⁻¹ min ⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2:15:1	46
Gambar 4.10 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL ⁻¹ min ⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2,5:15:1	4646
Gambar 4.11 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL ⁻¹ min ⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:15:1	47
Gambar 4.12 Hasil SEM Presipitat yang Tidak Dicuci pada Perbesaran 1000x	60
Gambar 4.13 Hasil SEM Presipitat yang Tidak Dicuci pada Perbesaran 5000x	60
Gambar 4.14 Hasil SEM Presipitat yang Telah Dicuci pada Perbesaran 1000x	61
Gambar 4.15 Hasil SEM Presipitat yang Telah Dicuci pada Perbesaran 5000x	61
Gambar 4.16 Hasil Analisis EDX Presipitat yang Tidak Dicuci	62
Gambar 4.17 Sebaran Unsur Penyusun Presipitat yang Tidak Dicuci	63
Gambar 4.18 Hasil Analisis EDX Presipitat yang Telah Dicuci	63
Gambar 4.19 Sebaran Unsur Penyusun Presipitat yang Telah Dicuci	64

Gambar 4.20 Hasil Analisis XRD Presipitat yang Tidak Dicuci	67
Gambar 4.21 Hasil Analisis XRD Presipitat yang Telah Dicuci	68
Gambar 4.22 Hasil Deteksi Phase yang Terbentuk Menggunakan Aplikasi Match! (Presipitat yang Tidak Dicuci)	69
Gambar 4.23 Hasil Deteksi Phase yang Terbentuk Menggunakan Aplikasi Match!.....	70
Gambar 4.24 Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ Pada Presipitat	71

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah Inlet Point L IPAL PT Petrokimia Gresik.....	5
Tabel 2.2 Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk	6
Tabel 2.3 Senyawa Co-Presipitat yang Mungkin Terbentuk ..	10
Tabel 3.1 Variasi Penelitian	28
Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi Air Limbah Inlet <i>Point L</i> IPAL PT Petrokimia Gresik	35
Tabel 4.2 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	41
Tabel 4.3 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	41
Tabel 4.4 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	42
Tabel 4.5 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	42
Tabel 4.6 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	42
Tabel 4.7 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	42
Tabel 4.8 <i>Residual</i> dan % <i>Removal</i> Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC	43
Tabel 4.9 <i>Residual</i> Amonium Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1	49
Tabel 4.10 <i>Residual</i> Amonium Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1	49
Tabel 4.11 <i>Residual</i> Amonium Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1	50

Tabel 4.12 <i>Residual</i> Amonium Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:15:1	50
Tabel 4.13 <i>Residual</i> Fosfat Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 1,5:15:1	50
Tabel 4.14 <i>Residual</i> Fosfat Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2:15:1	51
Tabel 4.15 <i>Residual</i> Fosfat Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 2,5:15:1	51
Tabel 4.16 <i>Residual</i> Fosfat Pada Rasio Molar [Mg ²⁺]:[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻] 3:15:1	52
Tabel 4.17 Pengaruh Rasio Molar terhadap <i>Residual</i> Amonium Pada Laju Aerasi 16 LL ⁻¹ min ⁻¹ dan pH 8,5 ± 0,2.....	55
Tabel 4.18 Pengaruh Rasio Molar terhadap <i>Residual</i> Fosfat Pada Laju Aerasi 16 LL ⁻¹ min ⁻¹ dan pH 8,5 ± 0,2	55
Tabel 4.19 Hasil Analisis <i>Dissolved Oxygen</i> (mg/L)	57
Tabel 4.20 Tekanan Uap Air yang Kontak dengan Udara	58
Tabel 4.21 Hasil Analisis EDX Presipitat	64
Tabel 4.22 Hasil Analisa <i>Wet Analysis</i>	71
Tabel 4.23 Biaya Operasional dengan Metode Aerasi	73
Tabel 4.24 Biaya Operasional dengan Penambahan Bahan Kimia	74

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A Penggunaan Aplikasi PHREEQC	85
LAMPIRAN B Prosedur Analisis Laboratorium	91
LAMPIRAN C Perhitungan Kebutuhan $MgCl_2$	103
LAMPIRAN D Perhitungan Kemurnian <i>Struvite</i>	105
LAMPIRAN E Hasil Penelitian	107
LAMPIRAN F Perhitungan Rinci Biaya Operasional	113
LAMPIRAN G Dokumentasi Penelitian.....	117
LAMPIRAN H Sertifikat Hasil Analisis Karakteristik Air Limbah	121

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR SINGKATAN

$\text{LL}^{-1}\text{min}^1$: Liter udara per menit tiap liter air limbah

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Fosfat adalah nutrisi yang penting untuk pertumbuhan organisme dan tidak dapat digantikan oleh unsur ataupun mineral lainnya yang ada di alam. Fosfat digunakan sebagai pupuk untuk meningkatkan kesuburan tanah dan menjaga stabilitas produksi pangan (Cusick dan Logan, 2012). Manusia bergantung pada mineral batuan fosfat untuk memproduksi pupuk kimia fosfat (Roy, 2017). Menurut Rahman *et al.* (2011), jumlah kebutuhan batuan fosfat saat ini mencapai lebih dari 1 juta ton per tahun. Batuan fosfat adalah sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui. Berdasarkan jumlah kebutuhan fosfat saat ini, Shepherd *et al.* (2016) memperkirakan batuan fosfat hanya akan bertahan dalam waktu 30 sampai 300 tahun. Menurut Ebberts *et al.* (2015) untuk menjaga stabilitas fosfat, diperlukan sumber fosfat baru yang berkelanjutan. Zohar *et al.* (2017) menyatakan bahwa air limbah yang kaya dengan fosfat dapat digunakan sebagai sumber sekunder untuk memproduksi pupuk fosfat.

PT Petrokimia Gresik adalah perusahaan pupuk yang menghasilkan limbah cair dengan konsentrasi fosfat yang tinggi. Selain itu, limbah cair PT Petrokimia Gresik juga mengandung amonium. Limbah cair fosfat berasal dari unit produksi III sedangkan limbah cair amonium berasal dari unit produksi I. Berdasarkan hasil uji karakteristik limbah cair di inlet *point L* IPAL PT Petrokimia Gresik, konsentrasi fosfat dan amonium berturut-turut adalah 4.180,33 mg/L dan 12.282,60 mg/L. Limbah cair PT Petrokimia Gresik yang mengandung fosfat dan amonium yang tinggi dapat dimanfaatkan untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*. *Struvite* adalah pupuk yang dapat menjadi sumber alternatif pupuk fosfat selain batuan fosfat (Rahman *et al.*, 2014).

Struvite adalah endapan yang terbentuk dari reaksi magnesium, amonium, dan fosfat dengan rasio molar yang sama membentuk $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (de Buck, 2012). Dalam proses *recovery* fosfat sebagai *struvite* diperlukan sumber magnesium tambahan seperti $MgCl_2$ dan $MgSO_4$ (Katagi *et al.*, 2016). Keunggulan dari *struvite* adalah sifatnya sebagai pupuk *slow*

release, yaitu mampu melepaskan nutrisi ke lingkungan secara perlahan sehingga dapat meningkatkan produktivitas tanaman. Selain dapat digunakan sebagai pupuk, *recovery* fosfat sebagai *struvite* juga berdampak positif terhadap pelestarian lingkungan karena dapat memanfaatkan material yang ada di dalam air limbah (Gell *et al.*, 2011).

Presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu rasio molar, pH, kecepatan pengadukan, laju dan waktu aerasi, dan keberadaan ion pengotor. Rasio molar memiliki dampak besar terhadap komposisi presipitat *struvite*. Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Wang *et al.*, 2006). Hasil penelitian-penelitian terdahulu menyatakan bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang efektif untuk pembentukan *struvite* adalah 1.15:1:1 (Zhang *et al.*, 2009) dan 1:1:1 (Fitriana, 2016). pH efektif untuk pembentukan *struvite* adalah pH 8,5 (Fitriana, 2016) dan pH 9 (Ikhlās, 2017). Penelitian-penelitian tersebut menggunakan bahan kimia untuk menaikkan pH hingga menjadi pH efektif pembentukan *struvite*.

pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite* karena berpengaruh pada kelarutan dan sifat termodinamikanya (Ronteltap *et al.*, 2007). Pada penelitian ini akan digunakan metode aerasi untuk menaikkan pH. Aerasi pada air limbah dapat menaikkan pH dan mendekati pH dimana *struvite* terbentuk (Wang, 2003). Liu *et al.* (2011) menyatakan bahwa laju aerasi akan sebanding dengan pembentukan *struvite*. Peningkatan pH dengan aerasi juga dapat mengurangi penggunaan bahan kimia untuk mencapai presipitasi optimum (Fitriana, 2016). Menurut Garcia-Gonzalez *et al.* (2015), peningkatan pH tanpa penambahan bahan kimia dapat menghemat banyak biaya serta lebih aman apabila ditinjau dari sisi lingkungan. Suzuki *et al.* (2007) menyatakan bahwa laju aerasi yang tinggi juga dapat menyebabkan munculnya buih saat proses kristalisasi sehingga menjadi faktor penghambat pembentukan kristal *struvite*. Berdasarkan latar belakang ini, maka perlu dilakukan penentuan laju optimum aerasi pada proses pembentukan *struvite*.

Penelitian ini akan dilakukan secara *batch* untuk menentukan kemampuan teknik aerasi dan presipitasi untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dalam bentuk

struvite. Permodelan pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ akan dilakukan terlebih dahulu menggunakan aplikasi PHREEQC *Interactive* (versi 3.3.12). Setelah didapatkan variasi optimum, baru akan dilakukan pengujian di laboratorium untuk menentukan laju optimum aerasi dan pengaruhnya terhadap pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum pada proses *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas dapat dirumuskan masalah yang mendasari penelitian ini:

1. Apakah teknik presipitasi dan penambahan aerasi dapat digunakan untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dalam bentuk *struvite*?
2. Berapakah laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik?
3. Bagaimanakah pengaruh laju aerasi tersebut terhadap pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum pada proses *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik untuk membentuk *struvite*?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah, penelitian ini bertujuan untuk:

1. Menentukan kemampuan teknik presipitasi dan penambahan aerasi untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dalam bentuk *struvite*.
2. Menentukan laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik.
3. Menganalisis pengaruh laju aerasi terhadap pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum pada pembentukan *struvite*.

1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Ruang lingkup memiliki tujuan untuk membatasi masalah yang akan dibahas pada penelitian ini. Ruang lingkup pada penelitian ini meliputi:

1. Penelitian dilakukan pada skala laboratorium dengan reaktor yang digunakan adalah reaktor dengan sistem *batch*.
2. Sampel limbah menggunakan air limbah inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik.
3. Sumber magnesium untuk pembentukan *struvite* adalah $MgCl_2$.
4. Waktu dan kecepatan pengadukan untuk pembentukan *struvite* didasarkan pada penelitian terdahulu.
5. Variabel yang diuji terdiri atas:
 - Laju aerasi
 - pH
 - Rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$
6. Parameter kunci yang diukur dalam penelitian ini adalah pH, DO, *residual* fosfat, *residual* amonium, dan karakteristik presipitat *struvite* yang terbentuk.
7. Karakteristik *struvite* yang diamati adalah:
 - Morfologi melalui citra *Scanning Electron Microscopy* (SEM).
 - Struktur dan komposisi melalui *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Energy Diffraction X-ray* (EDX).

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah sebagai rekomendasi untuk PT Petrokimia Gresik, yaitu dalam hal-hal berikut ini:

1. Pengolahan limbah cair, khususnya untuk menyisihkan fosfat dan amonium.
2. *Recovery* material, khususnya adalah *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite* untuk menjaga stabilitas fosfat.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Air Limbah PT Petrokimia Gresik

PT Petrokimia Gresik menghasilkan air limbah yang berbeda-beda sesuai dengan unit produksinya. Unit produksi I terdiri atas pabrik amoniak, urea, dan ZA I/III; unit produksi II terdiri atas pabrik SP-36 I/II dan Phonska; unit produksi III terdiri atas pabrik asam fosfat, asam sulfat, CR, AlF_3 , dan ZA II (Hanani dan Muhammad, 2014).

Air limbah PT Petrokimia Gresik mengandung senyawa fosfat dan amonium yang tinggi (Ikhlas, 2017). Limbah cair fosfat berasal dari unit produksi III, sedangkan limbah cair amonium berasal dari unit produksi I (Fitriana, 2016). Konsentrasi fosfat dan amonium yang tinggi dapat mengakibatkan eutrofikasi dan mengganggu kehidupan organisme di badan air (Huang *et al.*, 2014). Tabel 2.1 menunjukkan karakteristik air limbah inlet *point L* IPAL PT Petrokimia Gresik.

Tabel 2.1 Karakteristik Air Limbah Inlet *Point L* IPAL PT Petrokimia Gresik

Parameter Fisik		
Parameter	Satuan	Nilai
Kekeruhan	NTU	280,00
pH	-	9,33
Parameter Kimia		
Parameter	Satuan	Nilai
Fosfat	mg/L	1.965,97
Amonium	mg/L	2.031,25
Kalsium	mg/L	4,80
Magnesium	mg/L	1,92
Fluor	mg/L	14,33
Silika	mg/L	52,34

Sumber: Ikhlas, 2017

2.2 Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk

Pemerintah telah menetapkan baku mutu air limbah untuk industri pupuk baik urea, pupuk nitrogen, amoniak, pupuk fosfat, dan asam fosfat. Baku mutu ini tercantum di dalam Peraturan

Menteri Lingkungan Hidup No. 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah dan Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2013 tentang Baku Mutu Air Limbah Industri dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya. PT Petrokimia Gresik berada di Jawa Timur, sehingga PT Petrokimia Gresik harus menaati baku mutu yang ditetapkan oleh Gubernur Jawa Timur.

Tabel 2.2 menjelaskan baku mutu pupuk nitrogen, pupuk amoniak, pupuk fosfat, dan asam fosfat dengan volume limbah cair maksimum per satuan produk adalah 10 m³/ton produk.

Tabel 2.2 Baku Mutu Air Limbah Industri Pupuk

Parameter	Kadar Maksimum (mg/L)			
	Industri Pupuk Nitrogen	Industri Amoniak	Industri Pupuk Fosfat	Industri Asam Fosfat
COD	200	20	200	200
TSS	200	10	200	200
Minyak dan Lemak	20	2	20	20
NH ₃ -N	100	20	-	-
TKN	150	-	-	-
F	-	-	50	50
pH	6-9			

Sumber: Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2013

2.3 Potensi Recovery Fosfat dari Air Limbah PT Petrokimia Gresik

Zohar *et al.* (2017) menyatakan bahwa air limbah yang kaya dengan fosfat adalah salah satu sumber sekunder untuk memproduksi pupuk fosfat. Air limbah PT Petrokimia Gresik kaya akan fosfat, sehingga air limbah ini berpotensi dimanfaatkan untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*. *Recovery* fosfat penting untuk dilakukan mengingat bahwa fosfat adalah sumber daya alam yang tidak dapat diperbarui (Huang *et al.*, 2016). Fosfat digunakan sebagai pupuk untuk meningkatkan kesuburan tanah dan menjaga stabilitas produksi pangan (Cusick dan Logan, 2012). Pengolahan

air limbah menggunakan teknologi *recovery* fosfat dilakukan dengan tujuan untuk mencegah eutrofikasi dan melestarikan sumber daya alam yang jumlahnya terbatas (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

2.4 Presipitasi *Struvite*

Presipitasi adalah salah satu teknik pengolahan limbah cair yang sering digunakan. Presipitasi dilakukan dengan cara menurunkan kelarutan senyawa yang terlarut di dalam air limbah melalui penambahan *precipitating agent*. Dalam reaksi presipitasi juga diperlukan penjenhuan larutan yang pada umumnya dilakukan dengan meningkatkan pH larutan. Proses presipitasi sangat terkait dengan kelarutan, hasil kali kelarutan (K_{sp}), dan *precipitating agent* yang digunakan (Adli, 2012).

Struvite adalah endapan yang terbentuk saat magnesium, amonium, dan fosfat dengan rasio molar yang sama bereaksi dan bergabung dengan enam molekul air. Rumus kimia *struvite* adalah $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (de Buck, 2012). Berdasarkan komposisinya, *struvite* mengandung 13% P yang dapat digunakan sebagai pupuk dan juga merupakan sumber efektif untuk N dan Mg yaitu sebanyak 6% dan 10% (Rahman *et al.*, 2014).

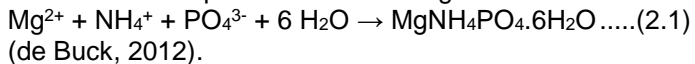
Presipitasi *struvite* dibagi menjadi dua fase, yaitu fase nukleasi dan fase pertumbuhan. Nukleasi ditandai dengan terbentuknya susunan ion untuk membentuk suatu pondasi awal endapan, yaitu suatu bentuk awal dimana partikel-partikel akan berkumpul untuk membentuk endapan. Fase pertumbuhan adalah fase saat endapan tumbuh hingga dapat terdeteksi jenis endapan yang terbentuk (Kataki *et al.*, 2016). Salah satu faktor yang berpengaruh pada pembentukan kristal *struvite* adalah konsentrasi influen. Ukuran kristal akan lebih besar pada limbah yang memiliki konsentrasi fosfat > 200 mg/L, sehingga presipitasi *struvite* akan lebih ekonomis apabila dilakukan pada limbah dengan konsentrasi fosfat yang tinggi (Abe, 1995).

Keunggulan *struvite* adalah sifatnya yang *slow release*, yaitu melepaskan nutrisi secara perlahan selama musim pertumbuhan tanaman. Sifat *struvite* ini menghindarkan akar tanaman dari kerusakan (Rahman *et al.*, 2014). *Struvite* juga dapat meningkatkan produktivitas tanaman. Selain dapat digunakan sebagai pupuk, *recovery* fosfat sebagai *struvite* juga berdampak

positif terhadap pelestarian lingkungan karena dapat memanfaatkan material yang ada di dalam air limbah (Gell *et al.*, 2011).

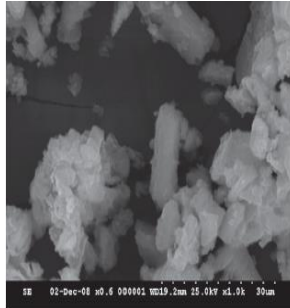
2.4.1 Pembentukan *Struvite*

Struvite adalah senyawa yang terdiri atas magnesium, amonium, dan fosfat dengan enam molekul air. Reaksi pembentukan *struvite* dapat dirumuskan dengan Persamaan 2.1.

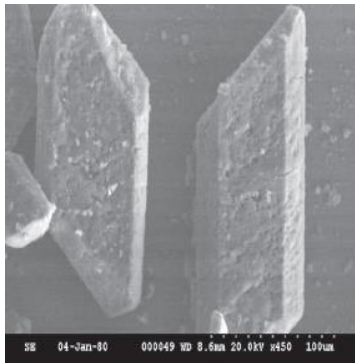


Struvite terbentuk apabila larutan yang mengandung ion-ion fosfat bereaksi dengan magnesium dan amonium dalam kondisi alkali ($7 < \text{pH} < 11$). Meningkatnya pH mengakibatkan menurunnya kelarutan maksimum *struvite* sehingga meningkatkan potensi pengendapan *struvite* (Hutnik *et al.*, 2013). *Struvite* memiliki kelarutan yang rendah di dalam air dengan nilai pK_{sp} bervariasi antara 13,15 pada suhu 25 °C (Warmadewanthi dan Liu, 2009) dan $13,00 \pm 0,04$ pada suhu 30 °C (Hanhoun *et al.*, 2011).

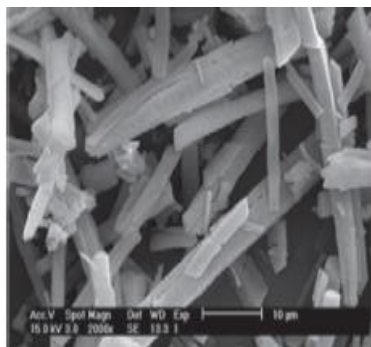
Bentuk kristal *struvite* dapat diamati menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) sedangkan komposisi pembentuknya dapat diamati menggunakan *Energy Diffraction X-ray* (EDX) (Rahman *et al.*, 2014). Kristal *struvite* memiliki bentuk yang berbeda-beda. Rahman *et al.* (2011), Ali (2007), Kim *et al.* (2004) menyatakan bahwa kristal *struvite* berbentuk tidak beraturan. Sementara itu, Cho *et al.* (2009) menyatakan bahwa kristal *struvite* berbentuk seperti kubus dan Zhang *et al.* (2009) menyatakan kristal *struvite* berbentuk kubus tidak beraturan. Gambar-gambar *struvite* ditampilkan pada Gambar 2.1 sampai dengan Gambar 2.3.



Gambar 2.1 Kristal *Struvite* Tidak Beraturan (Rahman *et al.*, 2011)



Gambar 2.2 Kristal *Struvite* Berbentuk Seperti Kubus (Cho *et al.*, 2009)



Gambar 2.3 Kristal *Struvite* Berbentuk Batang Tidak Beraturan (Le Corre *et al.*, 2007)

Terdapat beberapa senyawa yang berpotensi menjadi co-presipitat selama proses presipitasi *struvite*. Senyawa kalsium dapat memicu terbentuknya co-presipitat (Ikhlās, 2017). Beberapa senyawa co-presipitat yang mungkin terbentuk selama proses presipitasi ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Senyawa Co-Presipitat yang Mungkin Terbentuk

Senyawa	Reaksi	pKsp pada 25°C
<i>Struvite</i>	$\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-} + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13,26
<i>Newberyte</i>	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	5,8
<i>Bobierite</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 8\text{H}_2\text{O}$	25,2
<i>Trimagnesium phosphate</i>	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} + 22\text{H}_2\text{O}$	23,1

Sumber: Musvoto *et al.* (2000)

2.4.2 Faktor yang Mempengaruhi Presipitasi *Struvite*

Terdapat beberapa kondisi dan faktor yang mempengaruhi presipitasi *struvite*, yaitu rasio molar, pH, aerasi, dan metode yang digunakan untuk proses kristalisasi (Rahman *et al.*, 2014). Selain itu, temperatur, kecepatan pengadukan, dan kehadiran ion-ion pengotor juga mempengaruhi pembentukan *struvite* (Hutnik *et al.*, 2013).

Untuk mendapatkan *struvite* dalam bentuk kristal *orthorhombic* yang stabil, diperlukan pH dan konsentrasi Mg^{2+} , NH_4^+ , dan PO_4^{3-} yang sesuai. Pada reaksi presipitasi *struvite* yang menggunakan air limbah yang berasal dari industri pupuk, diperlukan sumber magnesium tambahan (Zhou, *et al.*, 2017). Sumber magnesium yang paling sering digunakan untuk reaksi ini adalah garam-garam magnesium yang mudah larut di dalam air, seperti MgCl_2 dan MgSO_4 (Huang *et al.*, 2016).

a. Rasio Molar

Faktor rasio molar adalah faktor yang sangat berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi di dalam larutan. Kondisi supersaturasi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing

elemen pembentuk *struvite*. Konsentrasi juga berpengaruh terhadap hasil kali kelarutan *struvite* (Pratama, 2015).

Hasil penelitian-penelitian terdahulu menyatakan bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang efektif untuk pembentukan *struvite* adalah 1,15:1:1 (Zhang *et al.*, 2009), 1:1:1 (Fitriana, 2016), dan 3:1:1 (Ikhlās, 2017). Penambahan magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Wang *et al.*, 2006).

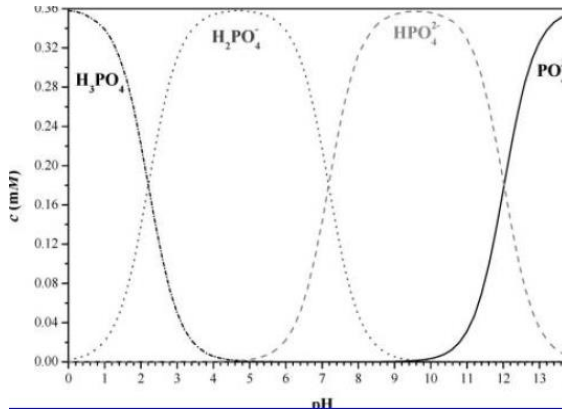
b. pH dan Aerasi

Derajat keasaman atau pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite*. Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* dan sifat termodinamikanya (Ronteltap *et al.*, 2007). Kenaikan pH dapat meningkatkan laju nukleasi kristal *struvite* (Hutník *et al.*, 2013). Selain itu, pH juga menentukan bentuk-bentuk ion di dalam air limbah, contohnya adalah bentuk ion Al^{3+} yang berubah-ubah seiring dengan perubahan pH dan dapat mempengaruhi terbentuknya *struvite* (Huang *et al.*, 2014).

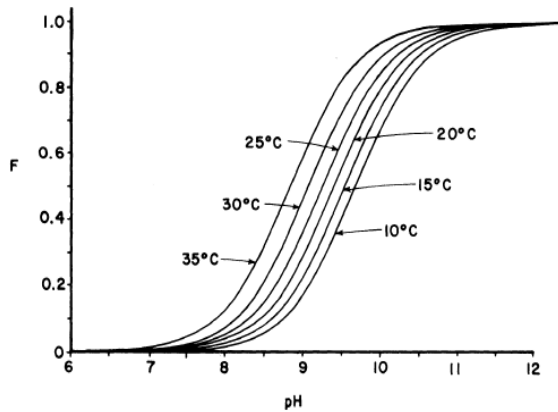
pH juga berpengaruh terhadap kesetimbangan fosfat dan amonium di dalam larutan (Ikhlās, 2017). Menurut Eliaz dan Sridhar (2008), fosfat akan berada dalam bentuk H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , dan PO_4^{3-} pada pH yang berbeda-beda. Spesies yang paling dominan pada *range* pH 7,2-12,0 adalah HPO_4^{2-} , sedangkan pada pH lebih dari pH 12 maka spesies PO_4^{3-} adalah spesies yang paling dominan. Gambar 2.4 menunjukkan bentuk spesies ion fosfat sebagai fungsi pH. Sementara itu, menurut Chimenos *et al.* (2006) kenaikan pH akan menggeser kesetimbangan amonium menjadi fase amonia *aqueous* yang volatil. Banyaknya amonia yang tidak terdisosiasi (*undissociated ammonia*, NH_3-N) merupakan fungsi dari pH, konstanta ionisasi amonia *aqueous*, dan nilai K_w (Srinath dan Loeher, 1974). Gambar 2.5 menunjukkan pengaruh pH dan temperatur pada fraksi *undissociated ammonia*, dimana F menunjukkan rasio antara *undissociated ammonia* (NH_3-N) dengan total amonia nitrogen (NH_4-N).

Chimenos *et al.* (2006) menyatakan bahwa apabila pH lebih kecil daripada 7, kristal *struvite* tidak akan terbentuk, akan tetapi akan terbentuk kristal lain yaitu kristal *newberyte*. Selain itu,

pada pH di atas 10, tidak hanya akan terbentuk *struvite* tetapi juga akan terbentuk mineral *brucite* dan *bobierrite*.



Gambar 2.4 Bentuk Spesies Ion Fosfat Sebagai Fungsi pH

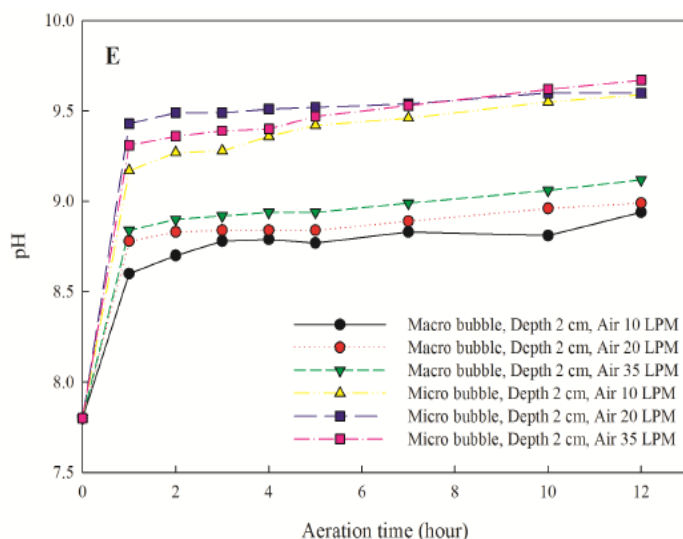


Gambar 2.5 Pengaruh pH dan Temperatur Pada Fraksi *Undissociated Ammonia* (F)

Salah satu metode untuk mengontrol pH pada proses pembentukan *struvite* adalah aerasi. Aerasi pada air limbah dapat menaikkan pH hingga mendekati pH dimana *struvite* terbentuk (Wang, 2003). Peningkatan pH dengan aerasi juga dapat

mengurangi penggunaan bahan kimia untuk mencapai presipitasi optimum (Fitriana, 2016).

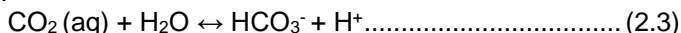
pH dapat ditingkatkan dengan cara melepaskan CO_2 yang terlarut di dalam larutan menjadi gas CO_2 . Hal ini dapat dilakukan dengan metode aerasi menggunakan *diffuser* sederhana. Peningkatan debit aerasi dapat mempercepat kenaikan pH. pH meningkat sebanyak 0,3 pada debit aerasi yang meningkat antara 10 hingga 35 L per menit. Peningkatan pH ini juga dipengaruhi oleh ukuran gelembung gas dan kedalaman *diffuser* (Zhao *et al.*, 2015). Aerasi menggunakan udara bebas dapat meningkatkan pH sampai sekitar 8,53. Gambar 2.6 menunjukkan hubungan antara kenaikan pH dengan waktu aerasi, debit aerasi, ukuran gelembung, dan kedalaman *diffuser*.



Gambar 2.6 Hubungan Antara Kenaikan pH dengan Waktu Aerasi, Debit Aerasi, Ukuran Gelembung, dan Kedalaman *Diffuser* (Zhao *et al.*, 2015)

Air limbah dengan alkalinitas yang tinggi memungkinkan tercapainya pH yang tinggi dengan metode aerasi (Sawyer *et al.*, 2003). Adanya alkalinitas yang tinggi memungkinkan peningkatan pH secara perlahan akibatnya lepasnya CO_2 melalui pengadukan, aerasi, atau *air stripping*. Keseimbangan sistem CO_2 , H_2CO_3 ,

HCO_3^- , CO_3^{2-} di dalam air dapat dilihat pada persamaan 2.3, 2.4, dan 2.5.



(Çelen, *et al.*, 2007).

Apabila CO_2 yang terlarut di dalam larutan dihilangkan dengan cara aerasi, maka berdasarkan persamaan 2.4 kesetimbangan reaksi akan bergeser ke kiri, sehingga akan semakin sedikit ion HCO_3^- dan H^+ yang terlarut. Berkurangnya ion H^+ akan meningkatkan pH larutan (Çelen, *et al.*, 2007). Menurut Colt *et al.* (2013), aerasi dengan udara dapat menghasilkan larutan dengan konsentrasi CO_2 yang rendah dan pH yang tinggi. Akan tetapi dalam kondisi alkalinitas yang tinggi, aerasi dengan udara tidak dapat mempertahankan kecukupan kandungan *dissolved oxygen*.

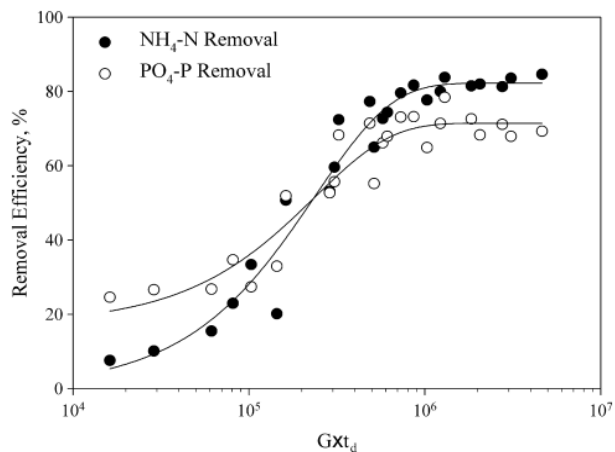
c. Alkalinitas

Alkalinitas adalah gambaran kapasitas untuk menetralkan asam atau kuantitas anion di dalam air yang dapat menetralkan kation hidrogen. Alkalinitas juga diartikan sebagai kapasitas penyangga terhadap perubahan pH perairan. Secara khusus, alkalinitas sering disebut sebagai besaran yang menunjukkan kapasitas menyangga dari ion bikarbonat. Dapat dikatakan bahwa semakin tinggi alkalinitas maka kemampuan air untuk menyangga lebih tinggi, sehingga fluktuasi pH perairan semakin rendah (Yulfiperius, dkk, 2004).

Penelitian-penelitian terdahulu pada instalasi pengolahan air limbah menunjukkan bahwa HCO_3^- adalah bentuk alkalinitas yang paling dominan. Bentuk alkalinitas yang lain, yaitu CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} memiliki peran penting di seluruh perairan (Banu, *et al.*, 2008). Keberadaan alkalinitas di dalam air limbah memiliki peran penting dalam *removal* fosfat. Peningkatan alkalinitas dapat menurunkan efisiensi *removal* fosfat dalam presipitasi *struvite*. Selain itu, konsentrasi NH_4^+ juga bervariasi dengan adanya alkalinitas (Liu, *et al.*, 2015).

d. Kecepatan Pengadukan

Kecepatan dan lamanya pengadukan juga merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite* (Fitriana, 2016). Hal ini dikarenakan kecepatan pengadukan akan mempengaruhi proses pembentukan kristal dan efisiensi *removal* fosfat. Efisiensi *removal* nitrogen akan meningkat hingga 80% saat $G \cdot t_d$ mendekati nilai 10^6 . Sedangkan untuk fosfat, efisiensinya meningkat hingga 70% saat $G \cdot t_d$ mendekati nilai 10^6 . Secara keseluruhan, kecepatan pengadukan yang tinggi akan membuat efisiensi *removal* amonium dan fosfat semakin efektif. Selain itu, Dhakal (2008) menyatakan bahwa pada presipitasi *struvite* diperlukan turbulensi tinggi karena turbulensi ini akan melepaskan karbondioksida dan menaikkan pH. Gambar 2.7 menunjukkan hubungan antara $G \cdot t_d$ dengan *removal* $\text{NH}_4\text{-N}$ dan $\text{PO}_4\text{-P}$.



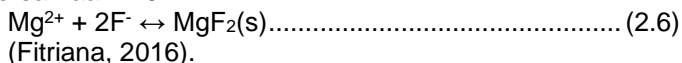
Gambar 2.7 Hubungan Antara $G \cdot t_d$ dengan *Removal* $\text{NH}_4\text{-N}$ dan $\text{PO}_4\text{-P}$ (Kim *et al.*, 2009)

e. Ion-Ion Pengotor

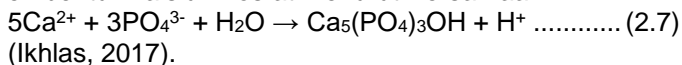
Menurut Fitriana (2016) keberadaan ion pengotor dalam larutan dapat mempengaruhi pertumbuhan presipitat. Pertumbuhan presipitat akan terhambat karena ion tersebut memblokir bagian pertumbuhan presipitat yang aktif, sehingga

ukuran presipitat menjadi kecil. Ion pengotor tersebut dapat berupa ion fluor (Jones, 2002).

Suguna *et al.* (2012) menyatakan bahwa semakin banyak kandungan ion fluor dalam larutan maka permukaan kristal *struvite* akan semakin cacat. Ion fluor dapat menurunkan *removal* fosfat dan amonium. Penurunan *removal* ini disebabkan karena terbentuknya mineral $MgF_2(s)$. Pembentukan $MgF_2(s)$ akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya pH. Ion fosfat dan amonium akan berkompetisi dengan ion fluor untuk berikatan dengan magnesium. Reaksi pembentukan $MgF_2(s)$ dapat dilihat pada Persamaan 2.6.



Selain itu, adanya ion Al^{3+} di air limbah produksi asam fosfat berpengaruh signifikan terhadap pembentukan *struvite*. Meningkatnya konsentrasi ion Al^{3+} dapat menurunkan *removal* amonium (Huang *et al.*, 2014). Aluminium merupakan salah satu ion pengotor dalam pembentukan *struvite*. Konsentrasi magnesium yang berlebih pada umumnya dapat menurunkan konsentrasi ion pengotor ini (Hutnik *et al.*, 2013). Kehadiran ion kalsium juga akan mempengaruhi nukleasi dan pertumbuhan kristal *struvite*. Ion kalsium dapat berinteraksi dengan ion fosfat untuk membentuk kalsium fosfat menurut Persamaan 2.7.



2.5 Penelitian Terdahulu

Beberapa peneliti dari berbagai negara telah melakukan penelitian mengenai *struvite* dengan menggunakan variasi yang berbeda-beda, diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Penelitian yang dilakukan oleh Warmadewanthi dan Liu (2009) menggunakan air limbah *semi-conductor* dengan rasio molar optimum $[Mg^{2+}]:[NH_4^{+}]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1 pada pH 9 menghasilkan efisiensi *removal* PO_4^{3-} sebesar 92,5%. Meningkatnya konsentrasi Mg dapat meningkatkan efisiensi *removal* PO_4^{3-} yang semula 47,4% pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ 1:1 menjadi 92,1% pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ 3:1, akan tetapi dapat mempengaruhi kemurnian *struvite*

yang dihasilkan. Pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ lebih dari 2,5:1, fase solid yang dominan bukan *struvite*, melainkan *bobierrite*.

2. Penelitian yang dilakukan oleh Huang *et al.* (2014) menggunakan lindi dari *sanitary landfill* di Beijing, China menggunakan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:1:1 menghasilkan konsentrasi efluen fosfat 56 mg/L dan menyatakan bahwa kehadiran ion Al^{3+} mempengaruhi pembentukan *struvite*. Pengaruh ion Al^{3+} terhadap pembentukan *struvite* dapat diturunkan dengan cara meningkatkan pH di atas 8.
3. Penelitian oleh Zhang *et al.* (2014) menggunakan efluen *anaerobic digester* untuk presipitasi *struvite* dengan volume reaktor sebesar 2 L dan laju aerasi 5, 10, dan 15 liter per menit. Efisiensi *recovery* fosfat sebesar 80-86% dengan penambahan $MgCl_2$.
4. Penelitian yang dilakukan oleh Pratama (2015) menggunakan sampel air limbah injeksi kapur PT Petrokimia Gresik, mendapatkan pH optimum 8,5 dengan efisiensi *removal* amonium dan fosfat berturut-turut adalah 30,74% dan 99,75%. Penelitian ini menggunakan permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC dengan rasio molar optimum yang diperoleh dalam penelitian ini adalah $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:1:1.
5. Penelitian yang dilakukan oleh Zhao *et al.* (2015) menggunakan air limbah kotoran ternak yang telah melalui proses *anaerobic digester*. pH meningkat sampai 9,5 dengan cara aerasi, pada waktu aerasi selama 6 jam dengan debit aerasi bervariasi antara 10 hingga 35 liter per menit. Efisiensi *removal* total amonia nitrogen (TAN) sebesar 90%.
6. Penelitian yang dilakukan oleh Fitriana (2016) menggunakan air limbah campuran unit I dan unit III PT Petrokimia Gresik dengan penelitian pendahuluan menggunakan aplikasi Visual MINTEQ, menghasilkan pH optimum untuk pembentukan *struvite* adalah 8,5 dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ sama dengan 1:1:1. Hasil *residual* amonium dan fosfat berturut-turut

adalah 396,82 mg/L dan 148,86 mg/L. *Residual* amonium dan fosfat pada pengolahan lanjutan berturut-turut adalah 87,16 mg/L dan 93,99 mg/L. Penelitian ini juga menyatakan bahwa kehadiran ion fluor dapat menurunkan *removal* amonium dan fosfat.

2.6 Aplikasi PHREEQC

PHREEQC adalah aplikasi gratis yang sering digunakan untuk perhitungan geokimia. Aplikasi ini menyediakan pilihan-pilihan menu yang memungkinkan para peneliti dan praktisi untuk menyelesaikan permasalahan-permasalahan dalam reaksi geokimia. Pengguna dapat mengontrol konsentrasi larutan dan kinetika reaksi kimia menggunakan aplikasi ini. Selain itu, telah dikembangkan penggunaan grafik di dalam aplikasi ini, sehingga mempermudah permodelan reaksi-reaksi geokimia (Lucia dan Kuhn, 2013).

Fungsi utama dari aplikasi ini adalah mengolah data-data konsentrasi zat kimia yang telah di-*input*, menjalankan prediksi reaksi-reaksi geokimia, dan menunjukkan hasil akhir konsentrasi senyawa yang terbentuk dari reaksi-reaksi tersebut. PHREEQC mampu memprediksikan berbagai macam reaksi. Di setiap *cell* di PHREEQC, komposisi semua reaktan termasuk mineral, *ion exchangers*, ion-ion kompleks, gas-gas, dan reaktan dalam fase solid dapat dihitung. Pengguna juga dapat menentukan kinetika reaktan (Parkhurst dan Wissmeier, 2015).

Pada awalnya, PHREEQC digunakan untuk memodelkan spesi-spesi magnesium fosfat. Model ini dikembangkan oleh US Geological Survey untuk mengakses kesetimbangan spesi kimia ini di dalam suatu larutan. Versi PHREEQC telah direvisi beberapa kali karena sebelumnya *struvite* tidak ada di data termodinamika asli PHREEQC. Keuntungan dari penggunaan aplikasi ini adalah penggunaanya dapat membuat *database* termodinamika sendiri. Hal ini memungkinkan pengguna untuk menentukan hasil kali kelarutan (*K_{sp}*), entalpi, dan koefisien stokiometri dari senyawa-senyawa yang berfase solid (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

Langkah penggunaan aplikasi PHREEQC dapat dilihat pada Lampiran A. Pada penelitian ini, data yang akan di-*input* antara lain adalah:

1. Karakteristik air limbah inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik.

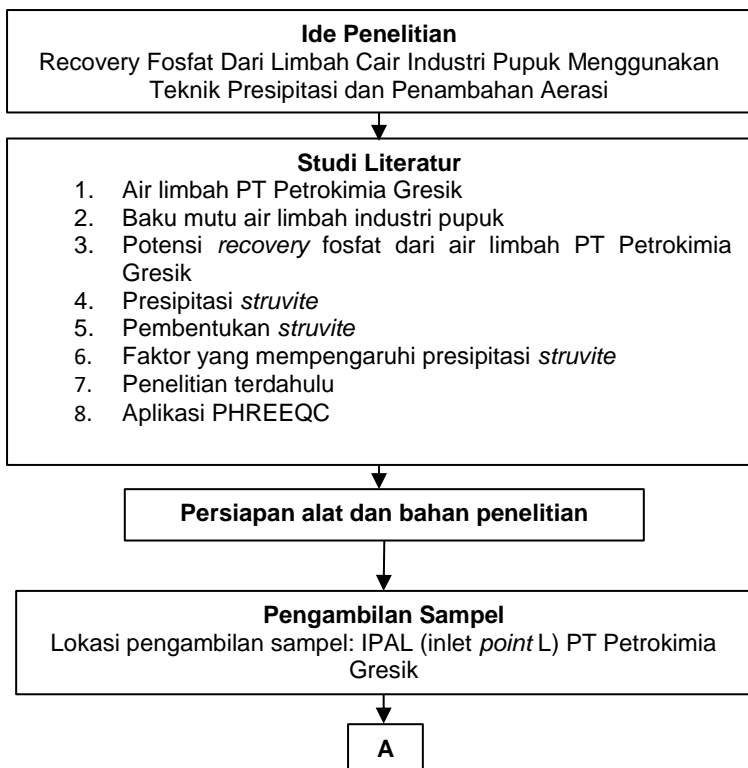
2. Unit yang digunakan untuk data yang di-*input*, yaitu mg/L.
3. Nilai pH yang ingin dicapai pada kondisi *equilibrium*.
4. Prediksi reaksi-reaksi yang akan terjadi antar komponen dalam air limbah, termasuk nilai log K dan nilai delta H.
5. Prediksi presipitat yang akan terbentuk.

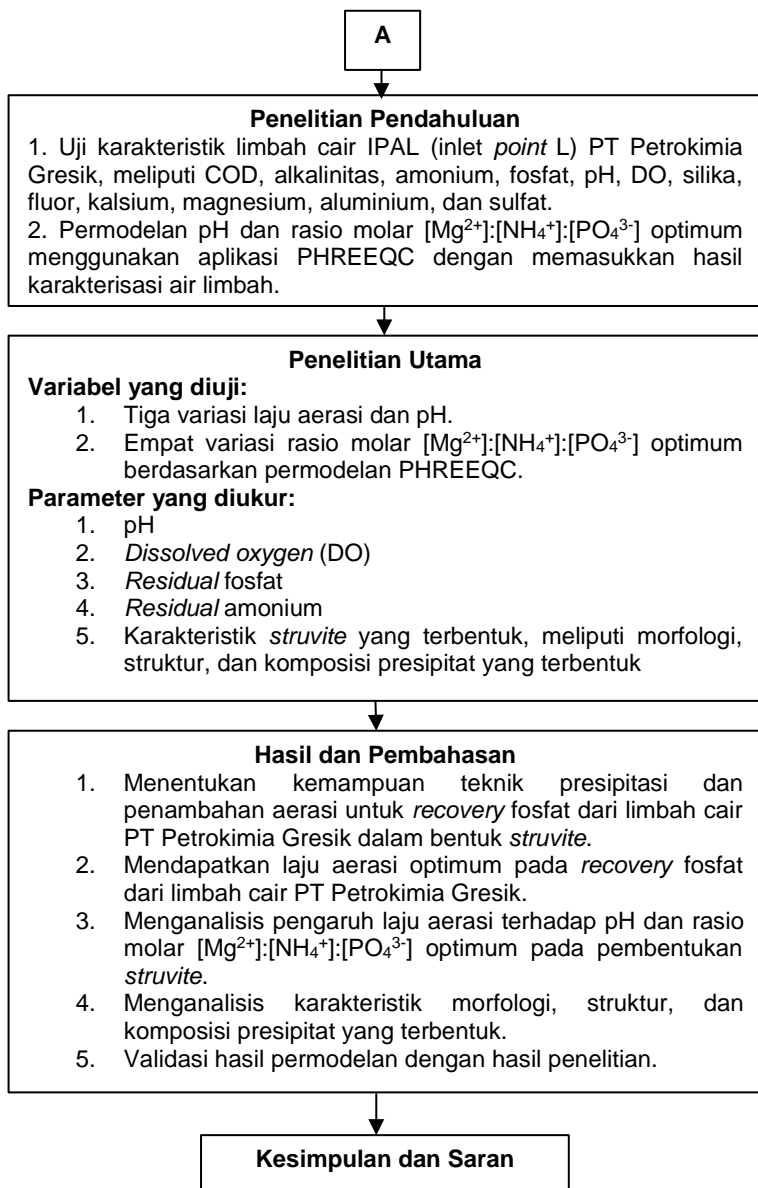
“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Kerangka Penelitian

Kerangka penelitian merupakan kerangka acuan yang berisi rangkaian pokok kegiatan yang akan dilakukan dalam penelitian ini. Kerangka penelitian dapat mempermudah proses pengerjaan penelitian agar konsisten dengan tujuan dan rumusan yang telah direncanakan. Kerangka alur penelitian dapat dilihat pada Gambar 3.1.





Gambar 3.1 Kerangka Penelitian

3.2 Ide Penelitian

PT Petrokimia Gresik adalah perusahaan pupuk yang menghasilkan limbah cair dengan konsentrasi fosfat yang tinggi. Selain itu, limbah cair PT Petrokimia Gresik juga mengandung amonium. Limbah cair fosfat berasal dari unit produksi III sedangkan limbah cair amonium berasal dari unit produksi I. Berdasarkan hasil uji karakteristik limbah cair di inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik, konsentrasi fosfat dan amonium berturut-turut adalah 1965,97 mg/L dan 2031,25 mg/L (Ikhlās, 2017). Limbah cair PT Petrokimia Gresik yang mengandung fosfat dan amonium yang tinggi dapat dimanfaatkan untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*. *Struvite* adalah pupuk yang dapat menjadi sumber alternatif pupuk fosfat selain batuan fosfat (Rahman *et al.*, 2014).

Faktor yang mempengaruhi pembentukan *struvite* antara lain adalah aerasi, pH, dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Aerasi pada air limbah dapat menaikkan pH dan mendekati pH dimana *struvite* terbentuk (Wang, 2003). Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* dan sifat termodinamikanya (Ronteltap *et al.*, 2007). Kenaikan pH dapat meningkatkan laju nukleasi kristal *struvite* (Hutník *et al.*, 2013). pH juga berperan dalam menentukan bentuk-bentuk ion di dalam air limbah (Huang *et al.*, 2014). Selain itu, faktor rasio molar adalah faktor yang sangat berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi di dalam larutan. Konsentrasi juga berpengaruh terhadap hasil kali kelarutan *struvite* (Pratama, 2015). Penelitian ini akan menggunakan variabel laju aerasi, pH, dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ untuk menentukan kemampuan teknik aerasi dan presipitasi untuk *recovery* fosfat, menentukan laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat, dan pengaruh laju aerasi terhadap pH dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ optimum pada proses *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*.

3.3 Studi Literatur

Studi literatur yang digunakan pada penelitian ini berasal dari berbagai sumber yaitu jurnal penelitian baik internasional maupun nasional, *text book*, laporan kerja praktik, tugas akhir, tesis, peraturan pemerintah, makalah seminar, dan *website* yang memuat informasi yang berkaitan dengan penelitian ini.

Literatur yang diperlukan antara lain adalah data air limbah PT Petrokimia Gresik, baku mutu air limbah industri pupuk, potensi *recovery* fosfat dari air limbah PT Petrokimia Gresik, presipitasi *struvite*, pembentukan *struvite*, faktor yang mempengaruhi presipitasi *struvite*, penelitian terdahulu yang terkait, dan cara menggunakan aplikasi PHREEQC.

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Persiapan Alat dan Bahan

a. Alat

Alat-alat yang akan digunakan dalam penelitian ini antara lain:

1. pH meter (Eco Tester pH 2 Eutech Instruments), digunakan untuk mengukur pH supernatan limbah cair sebelum, saat, dan setelah eksperimen.
2. *Spectrophotometer*, digunakan untuk analisis fosfat dan amonium.
3. *Jar test apparatus*, digunakan untuk mengaduk sampel pada saat proses presipitasi.
4. Neraca analitik, digunakan untuk menimbang berat kering kertas saring, berat presipitan, dan berat presipitat.
5. *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS), digunakan untuk analisis karakteristik awal limbah cair inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik, meliputi kalsium, magnesium, dan aluminium.
6. *Scanning Electron Microscopy-Energy Diffraction X-ray* (SEM-EDX, Fei Inspect S50) dan *X-ray Diffraction* (XRD), digunakan untuk menentukan karakteristik morfologi serta analisis komposisi unsur penyusun presipitat *struvite* yang diambil dari hasil optimum penelitian.
7. *Aerator air pump*, digunakan untuk aerasi sampel air limbah saat proses presipitasi.
8. Reaktor akrilik, sebuah reaktor untuk pelaksanaan presipitasi yang dilengkapi dengan kran untuk mengeluarkan presipitat.

9. Pipet dan propipet, digunakan untuk memindahkan sampel limbah cair, reaktan, atau supernatan hasil presipitasi dari suatu wadah ke wadah lain.
10. Spatula dan pengaduk kaca, digunakan untuk mengambil reagen presipitan dan melarutkannya.
11. Kuvet, digunakan untuk wadah sampel yang akan dianalisis menggunakan *spectrophotometer*.
12. *Timer* dan peralatan penunjang lainnya, digunakan untuk membantu dalam analisis karakteristik supernatan.
13. Labu ukur, digunakan untuk mengencerkan larutan sampai volume tertentu secara akurat dan untuk membuat larutan dengan konsentrasi tertentu.
14. Gelas ukur, digunakan untuk mengukur volume larutan.

b. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

1. Magnesium klorida ($MgCl_2$)
 $MgCl_2$ digunakan sebagai sumber magnesium (presipitan) dalam reaksi presipitasi *struvite*. Pemilihan $MgCl_2$ sebagai presipitan karena memiliki kelarutan yang tinggi dan memiliki kemampuan *removal* fosfat yang baik (Zeng dan Li, 2006). Selain itu, harganya juga relatif terjangkau dan sesuai dengan karakteristik air limbah (Fitriana, 2016).
2. Limbah Cair PT Petrokimia Gresik
 Limbah cair sebagai sumber amonium dan fosfat diambil dari inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik.
3. Kertas saring (Whatman)
 Kertas saring (Whatman) digunakan untuk menyaring presipitat sebelum diuji karakteristiknya menggunakan SEM-EDX dan XRD.
4. Aquades
 Aquades digunakan untuk mengencerkan sampel air limbah dan blanko dalam analisis karakteristik air limbah menggunakan *spectrophotometer*.

5. Bahan penunjang lain
Bahan penunjang lain yang dimaksud adalah reagen yang digunakan untuk uji karakteristik sesuai *standard method* (APHA, 1999).

3.4.2 Pengambilan Sampel

Sampel diambil di inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik. *Point* L adalah unit pengolahan akhir limbah PT Petrokimia Gresik yang terdiri atas tangki ekualisasi dan kolam pengendapan serta diujungnya terdapat pintu air untuk membuang air limbah ke laut. Hal yang melatarbelakangi pengambilan sampel di inlet *point* L adalah karakteristik air limbah di inlet *point* L yaitu fosfat dan amonium yang tinggi, sehingga sesuai untuk dimanfaatkan dalam *recovery* fosfat menggunakan teknik presipitasi.

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam pengambilan sampel adalah lokasi, frekuensi, teknik yang digunakan, dan pengawetan sampel. Titik pengambilan sampel sudah ditentukan oleh pihak PT Petrokimia Gresik. Sampel diambil menggunakan jerigen. Sampel yang diambil setiap kali pengambilan sampel adalah sebanyak 10 L menggunakan teknik *composite sampling*. Teknik *composite sampling* adalah pengambilan campuran beberapa sampel yang diambil pada titik yang sama pada waktu yang berbeda. Pada penelitian ini sampel akan diambil pada pagi (pukul 8), siang (pukul 11), dan sore (pukul 14) lalu hasilnya akan dikompositkan sehingga didapatkan 30 L sampel komposit. Gambar 3.2 menunjukkan gambar inlet *point* L.



Gambar 3.2 Inlet *Point* L

Sampel juga akan diambil menggunakan botol *winkler* untuk selanjutnya diuji DO di tempat menggunakan penambahan larutan MnSO_4 dan larutan alkali-iodida-azida. Sampel selanjutnya dibawa ke laboratorium Teknik Lingkungan ITS untuk dianalisis.

Pengawetan sampel sulit dilakukan dikarenakan tidak tersedianya kulkas berukuran besar di laboratorium ataupun *workshop* Teknik Lingkungan ITS. Hal ini adalah hal yang sangat penting untuk diperhatikan, karena karakteristik sampel dapat mengalami perubahan. Penelitian harus dilakukan sesegera mungkin setelah pengambilan sampel. Karakteristik sampel harus diuji sebelum *running* penelitian untuk mengetahui konsentrasi awal sampel, utamanya konsentrasi fosfat dan amonium (*initial concentration*). Apabila terjadi perubahan yang signifikan, maka akan ditambahkan fosfat dan amonium buatan pada air limbah agar konsentrasinya kembali ke kondisi semula.

3.4.3 Penelitian Pendahuluan

Penelitian pendahuluan dilaksanakan untuk mengetahui karakteristik limbah cair PT Petrokimia Gresik. Parameter yang akan diuji pada penelitian pendahuluan adalah COD, alkalinitas, amonium, fosfat, pH, DO, silika, fluor, kalsium, magnesium, aluminium, dan sulfat. COD diuji sesuai *standard method* menggunakan alat refluks yang tersedia di laboratorium Teknik Lingkungan ITS. Alkalinitas diuji sesuai *standard method* menggunakan indikator *methyl orange*. Parameter pH akan diuji dengan pH meter. DO akan diuji sesuai *standard method* menggunakan penambahan larutan MnSO_4 dan larutan alkali-iodida-azida. Parameter kalsium, magnesium, dan aluminium akan diuji menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) di Laboratorium Energi dan Lingkungan LPPM ITS serta di Laboratorium Teknologi Air dan Konsultasi Industri Departemen Teknik Kimia ITS. Silika, amonium, fosfat, fluor, dan sulfat diuji dengan metode spektrofotometri sesuai *standard method* (APHA, 1999). Prosedur analisa selengkapnya dapat dilihat pada Lampiran B.

Selain menguji karakteristik limbah cair PT Petrokimia Gresik, penelitian pendahuluan juga dilakukan untuk memilih variasi yang digunakan dalam penelitian. Untuk memilih variasi ini, dilakukan permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC

Interactive versi 3.3.12 (US Geological Survey). Penggunaan aplikasi PHREEQC dapat memprediksi pembentukan spesies *struvite*.

Prediksi pembentukan spesies *struvite* dilakukan dengan cara memasukkan nilai K_{sp} *struvite*, karakteristik eksisting limbah, pH, dan variasi rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Nilai variasi pH yang di-*input* ke aplikasi PHREEQC adalah pH 7-9 dengan kenaikan pH sebesar 0,5. Nilai variasi $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ yang di-*input* adalah mulai dari rasio molar 1:15:1 sampai dengan 4:15:1 dengan kenaikan rasio molar Mg^{2+} sebesar 0,5.

Aerasi yang dilakukan pada penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan pH eksisting limbah hingga mencapai pH pembentukan *struvite*. Hal ini berhubungan dengan pendapat Wang (2003) yang menyatakan bahwa aerasi pada air limbah dapat menaikkan pH dan mendekati pH dimana *struvite* terbentuk.

3.4.4 Penelitian Utama

Pada tahap penelitian utama, dilakukan pengaturan variasi penelitian, pelaksanaan penelitian, dan juga pengukuran parameter uji. Penjelasan mengenai masing-masing tahapan dijelaskan pada subbab 3.4.4.1 sampai dengan 3.4.4.3.

3.4.4.1 Variasi Penelitian

Pada penelitian ini akan divariasikan laju aerasi, pH, dan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. Penelitian ini akan dilakukan dengan sistem *batch*.

Pada penelitian ini akan dilakukan pengulangan analisis sebanyak dua kali untuk mendapatkan data yang representatif. Variasi penelitian yang digunakan ditampilkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variasi Penelitian

Perlakuan	A	B	C
1	A1	B1	C1
2	A2	B2	C2
3	A3	B3	C3
4	A4	B4	C4

Keterangan:

A, B, C = variasi laju aerasi dan pH

1, 2, 3,4 = rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum dari permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC

a. Laju Aerasi

Nilai variasi laju aerasi akan disesuaikan dengan pH optimum hasil permodelan dengan mengacu hasil penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Zhang *et al.* (2014). Laju aerasi yang akan digunakan adalah 4, 16, dan 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$.

b. pH

Variasi pH yang digunakan dalam penelitian terdiri atas tiga variasi pH optimum hasil permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC pada penelitian pendahuluan. Pengaturan pH dilakukan dengan aerasi menggunakan *aerator air pump*. Masing-masing laju aerasi digunakan untuk mencapai 1 pH optimum dari permodelan PHREEQC.

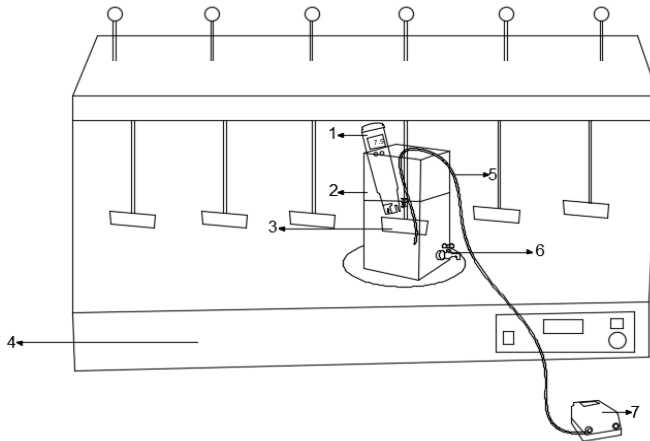
c. Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$

Empat variasi rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang akan digunakan dalam penelitian ini didasarkan pada hasil permodelan menggunakan aplikasi PHREEQC pada penelitian pendahuluan. Pada penelitian ini penambahan konsentrasi $[\text{Mg}^{2+}]$ didapatkan dari penambahan MgCl_2 . Penambahan MgCl_2 mengacu pada konsentrasi eksisting fosfat dalam air limbah, karena diperkirakan fosfat akan habis bereaksi terlebih dahulu dibandingkan amonium. Perhitungan kebutuhan MgCl_2 terdapat pada Lampiran C.

3.4.4.2 Pelaksanaan Penelitian

Reaktor yang digunakan dalam penelitian ini adalah *jar test apparatus* dan reaktor akrilik yang dilengkapi dengan kran untuk mengeluarkan presipitat. Pengoperasian reaktor dilakukan dengan sistem *batch*. Sampel limbah sebanyak 1 L dimasukkan ke dalam reaktor akrilik bervolume 1,2 L, selanjutnya ditambahkan MgCl_2 ke dalam sampel sesuai dengan perhitungan untuk mendapatkan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$. Perhitungan penambahan MgCl_2 terdapat pada Lampiran C. Sampel akan diaerasi menggunakan *aerator air pump* dengan laju aerasi optimum hingga tercapai pH optimum sesuai hasil permodelan.

Rangkaian alat yang digunakan pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 3.3.



Gambar 3.3 Rangkaian Alat Penelitian

Keterangan Gambar 3.3:

- 1 = pH meter tipe pH pen
- 2 = reaktor akrilik dengan volume 1,2 L
- 3 = *paddle jar test*
- 4 = *jar test apparatus*
- 5 = selang aerator
- 6 = kran untuk mengeluarkan presipitat
- 7 = *aerator air pump*

Bersamaan dengan dilakukan aerasi, akan dilakukan *running* presipitasi menggunakan *jar test apparatus*. Kecepatan dan lama waktu pengadukan (G.td) optimum yang digunakan dalam penelitian ini mengacu pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Fitriana (2016) yaitu kecepatan pengadukan 158 rpm atau setara dengan G.td 10^6 . Sampel diaduk menggunakan *jar test apparatus* dengan kecepatan 158 rpm selama 60 menit dan dilanjutkan dengan sedimentasi selama 30 menit.

Selama proses presipitasi berlangsung, pH akan terus dipantau menggunakan pH meter tipe pH-*pen*. Apabila terjadi

penurunan atau kenaikan pH secara signifikan, *aerator air pump* akan dinyalakan atau dimatikan untuk mengembalikan pH ke kondisi optimum.

3.4.4.3 Pengukuran Parameter Uji

Parameter yang akan diuji adalah pH, DO, *residual* fosfat, *residual* amonium, dan karakteristik *struvite*. Parameter yang diukur selama proses presipitasi adalah pH. pH diukur menggunakan pH meter. Analisis DO dilakukan pada saat akan melakukan presipitasi dan setelah pengendapan selama 30 menit. Setelah presipitasi selesai, reaktor akan ditutup dengan *plastic wrap* untuk mencegah hilangnya DO selama proses pengendapan. Parameter *residual* fosfat dan *residual* amonium diuji pada supernatan setelah proses presipitasi selesai dilakukan sesuai dengan *standard method* (APHA, 1999). Karakteristik *struvite* diuji pada presipitat dengan hasil optimum.

Pada umumnya senyawa-senyawa pengotor dalam presipitasi *struvite* tidak mengandung nitrogen, seperti $Mg(OH)_2$, $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $MgKPO_4$, $CaHPO_4$, dan $Ca_5(PO_4)_3OH$ (Hao *et al.*, 2008; Le Corre *et al.*, 2005; Zeng dan Li, 2006). Oleh karena itu, untuk perhitungan kemurnian *struvite* diasumsikan bahwa setiap mol amonium setara dengan satu mol *struvite*.

Untuk menganalisa morfologi, struktur, dan komposisi presipitat maka presipitat dipisahkan dari supernatannya. Presipitat disaring menggunakan kertas saring Whatman kemudian dikeringkan pada suhu ruangan. Pengeringan menggunakan oven dihindari karena dapat menyebabkan perubahan struktur presipitat. Presipitat ditimbang sampai didapat berat konstan lalu ditambah 5 mL HNO_3 1 N dan diencerkan dengan aquades hingga volumenya 1 L. Larutan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit, kemudian dianalisa kandungan NH_4^+ nya menggunakan metode spektrofotometri.

Rumus yang digunakan untuk menghitung kemurnian *struvite* menurut Kruk *et al.* (2014) adalah sebagai berikut:

$$Purity\ struvite = \frac{NH_4-N\ presipitat}{NH_4-N\ struvite\ teoritis} \dots\dots\dots (3.1)$$

$$Purity\ struvite = \frac{NH_4-N\ presipitat}{57\ mg/g}$$

Dimana:

$\text{NH}_4\text{-N}$ presipitat = kandungan amonium dalam presipitat (mg/g)

$\text{NH}_4\text{-N}$ *struvite* teoritis = kandungan amonium teoritis dalam *struvite* murni.

Presipitat juga mungkin mengandung *struvite* dengan jumlah molekul H_2O yang berbeda-beda, contohnya adalah *dittmarite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yang kandungan amonium teoritisnya adalah 90 mg/g (Kruk *et al.*, 2014). Karena tidak dapat dipastikan bahwa seluruh presipitat yang terbentuk mengandung 6 molekul H_2O , maka perhitungan didasarkan pada $\text{NH}_4\text{-N}$ *dittmarite* teoritis. Perhitungan kemurnian *struvite* selengkapnya dijabarkan pada Lampiran D.

Analisis morfologi presipitat dilakukan di Laboratorium Karakterisasi Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS menggunakan SEM-EDX dan XRD. Analisis ini digunakan untuk mengetahui morfologi presipitat yang terbentuk dan mikroanalisis unsur pembentuk presipitat.

3.4.5 Hasil dan Pembahasan

Hasil dari penelitian ini terdiri atas hasil penelitian pendahuluan dan penelitian utama. Data yang diperoleh kemudian akan dibahas sesuai dengan dasar teori dan penelitian terdahulu. Hasil yang diperoleh dari penelitian pendahuluan adalah:

1. Mendapatkan karakteristik limbah inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik berupa COD, alkalinitas, amonium, fosfat, pH, DO, silika, fluor, kalsium, magnesium, aluminium, dan sulfat.
2. Mendapatkan hasil variasi dari aplikasi PHREEQC berupa pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum menggunakan presipitan MgCl_2 .

Sementara itu hasil yang diperoleh dari penelitian utama adalah:

1. Menentukan kemampuan teknik presipitasi dan penambahan aerasi untuk *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik dalam bentuk *struvite*.
2. Mendapatkan laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat dari limbah cair PT Petrokimia Gresik.

3. Menganalisis pengaruh laju aerasi terhadap pH dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ optimum pada pembentukan *struvite*.
4. Menganalisis karakteristik morfologi, struktur, dan komposisi presipitat yang terbentuk.
5. Validasi hasil permodelan dengan hasil penelitian.

3.5 Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan berisi jawaban dari tujuan penelitian. Penarikan kesimpulan didasarkan pada hasil analisa data dan pembahasan yang telah dilakukan. Saran yang dihasilkan dari penelitian ini adalah saran untuk penelitian selanjutnya.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Penelitian Pendahuluan

4.1.1 Uji Karakteristik Air Limbah

Sampel diambil di inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik. *Point* L adalah unit pengolahan akhir limbah PT Petrokimia Gresik yang terdiri atas tangki ekualisasi dan kolam pengendapan serta diujungnya terdapat pintu air untuk membuang air limbah ke laut. Inlet *point* L menerima limbah dari unit produksi I, II, dan III. Hasil karakterisasi air limbah inlet *point* L IPAL PT Petrokimia Gresik terdapat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi Air Limbah Inlet *Point* L IPAL PT Petrokimia Gresik

Parameter	Satuan	Nilai
COD	mg/L	670,00
Amonium	mg/L	12.282,60
Fosfat	mg/L	4.180,33
Fluorida	mg/L	941,97
Kalsium	mg/L	0,06
Magnesium	mg/L	0,11
Silika	mg/L	0,83
Aluminium	mg/L	1,15
Sulfat	mg/L	8.858,00
Alkalinitas ($\text{HCO}_3^- \text{CaCO}_3$)	mg/L	5.280,00
DO	mg/L	0,00
pH	-	8,60

Berdasarkan hasil analisis yang ditampilkan di Tabel 4.1 terlihat bahwa konsentrasi amonium di inlet *point* L sangat besar. Amonium ini berasal dari Unit Produksi I yang merupakan pabrik pupuk nitrogen. Konsentrasi amonium yang tinggi mengakibatkan bau yang sangat menyengat, sesuai dengan Zhang *et al.* (2013) yang menyatakan bahwa bau dapat berasal dari senyawa-senyawa volatil seperti amonia. Konsentrasi amonium di inlet *point*

L mengalami fluktuasi setiap harinya dikarenakan perbedaan aktivitas produksi di Unit Produksi I.

Dari hasil analisis diperoleh bahwa konsentrasi fosfat di inlet *point* L juga besar. Fosfat berasal dari Unit Produksi III. Berdasarkan data sekunder yang diperoleh dari Departemen Lingkungan PT Petrokimia Gresik, konsentrasi fosfat di inlet *point* L mengalami fluktuasi setiap harinya dikarenakan perbedaan aktivitas produksi di Unit Produksi III.

Pada penelitian ini digunakan air limbah tanpa pengenceran ataupun pencampuran, sehingga air limbah yang digunakan adalah sesuai kondisi aslinya. Pada kondisi asli ini, rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ adalah 15:1. Rasio molar inilah yang akan digunakan dalam penelitian dan di-*input* ke aplikasi PHREEQC untuk memperoleh variasi penelitian.

4.1.2 Hasil Prediksi Variasi pH dan Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ Menggunakan Aplikasi PHREEQC

Prediksi variasi pH dan rasio molar yang akan digunakan dalam penelitian ini dilakukan menggunakan aplikasi PHREEQC *Interactive* versi 3.3.12 (US Geological Survey). Prediksi pembentukan spesies *struvite* dilakukan dengan cara memasukkan nilai Ksp *struvite*, karakteristik eksisting limbah, pH, dan variasi $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$. Nilai variasi pH yang di-*input* ke aplikasi PHREEQC adalah pH 7-9 dengan kenaikan pH sebesar 0,5. Nilai variasi $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ yang di-*input* adalah mulai dari rasio molar 1:15:1 sampai dengan 4:15:1 dengan kenaikan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]$ sebesar 0,5.

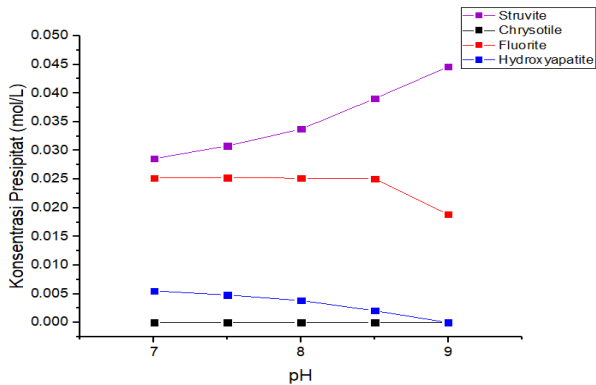
a. Prediksi Presipitat yang Terbentuk

Terdapat beberapa senyawa yang berpotensi menjadi co-presipitat selama proses presipitasi *struvite*. Pembentukan senyawa co-presipitat dipengaruhi oleh pH dan ion-ion yang terdapat di dalam air limbah. Chimenos *et al.* (2006) menyatakan bahwa apabila pH lebih kecil daripada 7, kristal *struvite* tidak akan terbentuk, akan tetapi akan terbentuk kristal lain yaitu kristal *newberyte*. Selain itu, pada pH di atas 10, tidak hanya akan terbentuk *struvite* tetapi juga akan terbentuk mineral *brucite* dan *bobierite*. Ion-ion yang mengganggu presipitasi *struvite* antara lain

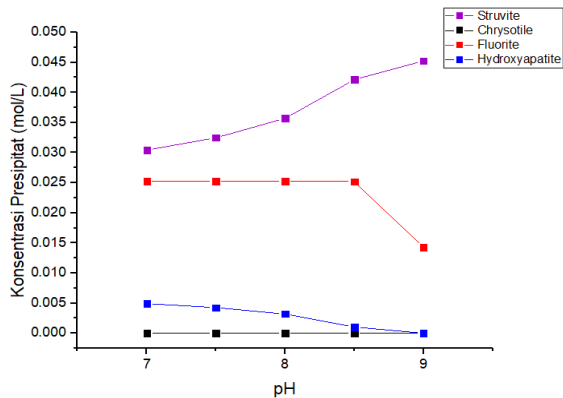
adalah fluor (Fitriana, 2016), aluminium (Huang *et al.*, 2014), dan kalsium (Ikhlas, 2017).

Senyawa-senyawa yang berpotensi menjadi co-presipitat juga di-input ke dalam aplikasi PHREEQC. Pada penelitian ini, senyawa co-presipitat yang di-input antara lain adalah *brucite*, *bobierrite*, *hydroxyapatite*, *fluorite*, dan *chrysotile*.

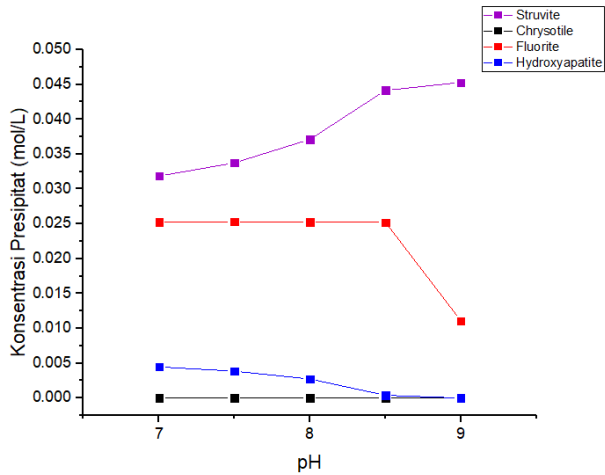
Gambar 4.1 sampai dengan Gambar 4.7 menunjukkan hasil presipitat yang terbentuk pada pH 7-9 dan rasio molar 1:15:1 sampai 4:15:1.



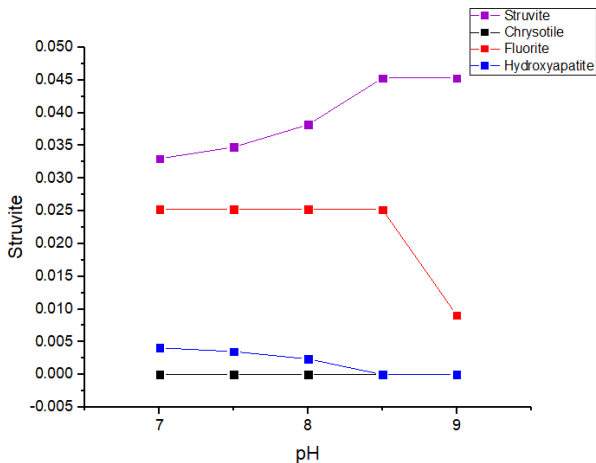
Gambar 4.1 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



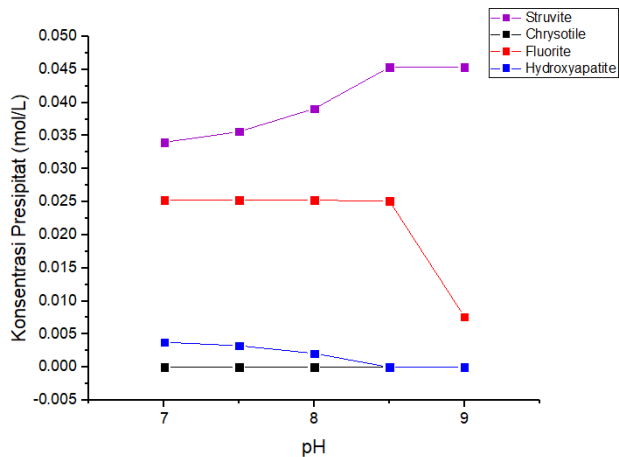
Gambar 4.2 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



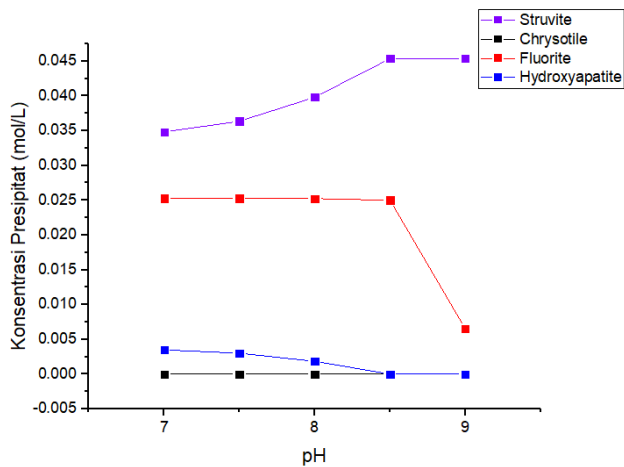
Gambar 4.3 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



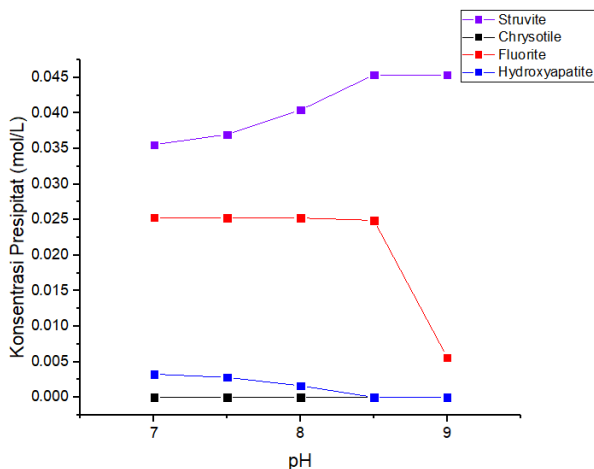
Gambar 4.4 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



Gambar 4.5 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



Gambar 4.6 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC



Gambar 4.7 Presipitat yang Terbentuk Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

Berdasarkan Gambar 4.1 sampai dengan Gambar 4.7, terdapat 4 jenis presipitat yang dapat terbentuk dalam rentang pH 7-9. Presipitat tersebut adalah *struvite* ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), *fluorite* (CaF_2), *hydroxyapatite* ($Ca_5(PO_4)_3(OH)$), dan *chrysotile* ($Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$). Presipitat *struvite* terbentuk paling banyak pada pH 8; 8,5; dan 9. Konsentrasi tiap presipitat yang terbentuk dapat dilihat pada Lampiran E.

Dari hasil permodelan terlihat bahwa pada seluruh rasio molar, *struvite* adalah presipitat yang paling dominan terbentuk. Semakin besar rasio molar magnesium, semakin banyak *struvite* yang terbentuk. Menurut Fitriana (2016), semakin besar rasio molar magnesium maka *struvite* yang terbentuk akan semakin sedikit karena terbentuknya presipitat *bobierrite* dan *brucite*. Akan tetapi berdasarkan hasil permodelan, diprediksikan presipitat *bobierrite* dan *brucite* tidak terbentuk karena *saturation index* pada aplikasi PHREEQC tidak menunjukkan angka 0. Menurut Chimenos *et al.* (2006) pada pH di atas 10 baru akan terbentuk mineral *brucite* dan *bobierrite*. Faktor lain yang menyebabkan *bobierrite* dan *brucite* tidak terbentuk adalah karena amonium yang berlebih dalam air limbah. Kelebihan amonium akan

menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena efisiensi *removal* PO_4^{3-} meningkat seiring dengan meningkatnya rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ (Warmadewanthi dan Liu, 2009).

b. Prediksi *Removal* Amonium dan Fosfat

Aplikasi PHREEQC dapat digunakan untuk memprediksikan sisa konsentrasi (*residual*) masing-masing ion eksisting dalam air limbah dalam satuan molalitas. Tabel 4.2 sampai dengan Tabel 4.8 menunjukkan hasil prediksi *residual* amonium dan fosfat beserta dengan prediksi persen *removal* pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:15:1 sampai dengan 4:15:1 dengan pH 7-9. Persen *removal* dihitung berdasarkan Persamaan 4.1.

$$\% \text{ Removal} = \frac{\text{Konsentrasi awal} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) - \text{Konsentrasi residual} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)}{\text{Konsentrasi awal} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)} \times 100\% \dots (4.1)$$

Tabel 4.2 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.215,80	0,35	8,68	99,99
7,5	11.030,40	0,10	10,19	99,99
8	10.149,00	0,04	17,37	99,99
8,5	9.984,60	0,03	18,71	99,99
9	8.238,60	1,85	32,92	99,96

Tabel 4.3 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.194,20	0,2	8,86	99,99
7,5	11.077,20	0,06	9,81	99,99
8	10.783,80	0,02	12,20	99,99
8,5	9.991,80	0,01	18,65	99,99
9	8.260,2	0,01	32,75	99,99

Tabel 4.4 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.239,20	0,16	8,49	99,99
7,5	11.125,80	0,05	9,42	99,99
8	10.825,20	0,02	11,86	99,99
8,5	10.013,40	0,01	18,47	99,99
9	8.287,20	0,01	32,53	99,99

Tabel 4.5 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.284,20	0,14	8,12	99,99
7,5	11.170,80	0,04	9,05	99,99
8	10.866,60	0,02	11,52	99,99
8,5	10.045,80	0,01	18,21	99,99
9	8.308,80	0,01	32,35	99,99

Tabel 4.6 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.325,60	0,13	7,79	99,99
7,5	11.215,80	0,04	8,68	99,99
8	10.908,00	0,02	11,19	99,99
8,5	10.087,20	0,01	17,87	99,99
9	8.328,60	0,01	32,19	99,99

Tabel 4.7 *Residual* dan *%Removal* Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	<i>% Removal</i> Amonium	<i>% Removal</i> Fosfat
7	11.365,20	0,12	7,47	99,99

Lanjutan Tabel 4.7

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium	% <i>Removal</i> Fosfat
7,5	11.255,40	0,04	8,36	99,99
8	10.945,80	0,01	10,88	99,99
8,5	10.126,80	0,01	17,55	99,99
9	8.344,80	0,01	32,05	99,99

Tabel 4.8 *Residual* dan %*Removal* Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 4:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC

pH	<i>Residual</i> Amonium (mg/L)	<i>Residual</i> Fosfat (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium	% <i>Removal</i> Fosfat
7	11.403,00	0,11	7,16	99,99
7,5	11.293,20	0,04	8,05	99,99
8	10.981,80	0,01	10,59	99,99
8,5	10.162,8	0,01	17,25	99,99
9	8.359,20	0,01	31,95	99,99

Hasil permodelan pada Tabel 4.2 sampai dengan Tabel 4.8 menunjukkan bahwa:

1. Semakin besar rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat dan semakin besar konsentrasi *residual* amonium yang terlarut.
2. Semakin tinggi pH maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat dan *residual* amonium yang terlarut.

Prediksi variasi pH dan rasio molar ditentukan dengan melihat konsentrasi presipitat yang terbentuk dan juga konsentrasi *residual* amonium dan fosfat di dalam air limbah setelah terjadinya reaksi presipitasi. Variasi pH dan rasio molar dipilih dengan pertimbangan sebagai berikut:

1. Banyaknya presipitat *struvite* yang terbentuk (mol/L).
2. Konsentrasi *residual* fosfat dan amonium yang terkecil (mol/L).

Konsentrasi *residual* fosfat dan amonium di dalam air limbah dari hasil permodelan akan dibandingkan dan divalidasi melalui penelitian di laboratorium.

Berdasarkan prediksi presipitat yang terbentuk, maka variasi pH yang digunakan dalam penelitian ini adalah 8; 8,5; dan 9. pH ini adalah pH yang akan dipertahankan dalam keadaan setimbang (pH *equilibrium*). Pemilihan variasi ini dikarenakan pada pH 8; 8,5; dan 9 terbentuk paling banyak presipitat dibandingkan pada pH lain. Selain itu, pada pH 8; 8,5; dan 9 persen removal amonium lebih tinggi dibandingkan pada pH 7 dan 7,5. Pada nilai pH 7-9, efisiensi *removal* fosfat sudah mencapai 99% sehingga pemilihan pH hanya didasarkan pada banyaknya *struvite* yang terbentuk serta efisiensi *removal* amonium.

pH merupakan variabel yang terikat dengan laju aerasi. Pada penelitian ini digunakan 3 variasi laju aerasi yaitu 4, 16, dan 32 LL⁻¹min⁻¹. Laju aerasi 4 LL⁻¹min⁻¹ akan digunakan untuk mencapai pH 8, laju aerasi 16 LL⁻¹min⁻¹ akan digunakan untuk mencapai pH 8,5, dan laju aerasi 32 LL⁻¹min⁻¹ akan digunakan untuk mencapai pH 9.

Rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] yang digunakan dalam penelitian ini adalah 1,5:15:1; 2:15:1; 2,5:15:1, dan 3:15:1. Pemilihan variasi ini dikarenakan pada rasio tersebut terbentuk paling banyak presipitat *struvite* dan *residual* amonium dan fosfat terkecil dibandingkan dengan rasio lain.

Pada rasio molar 3,5:15:1 dan 4:15:1 banyaknya *struvite* yang terbentuk tidak signifikan jika dibandingkan dengan rasio molar 3:15:1, oleh karena itu rasio molar 3,5:15:1 dan 4:15:1 tidak dipilih. Selain itu, pemilihan rasio molar magnesium yang besar dihindari karena menurut Warmadewanthi dan Liu (2009) peningkatan dosis magnesium dapat menyebabkan terbentuknya mineral *bobierrite* (Mg₃(PO₄)₂·8H₂O).

4.2 Penelitian Utama

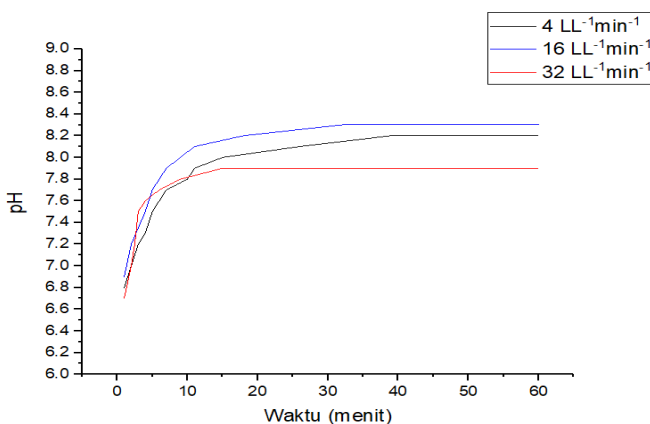
4.2.1 Kemampuan Aerasi untuk Meningkatkan pH

Pada penelitian ini, pH akan dicapai menggunakan aerasi. pH dapat ditingkatkan dengan cara melepaskan CO₂ yang terlarut di dalam larutan menjadi gas CO₂ menggunakan *diffuser* sederhana. Peningkatan debit aerasi dapat mempercepat kenaikan pH (Zhao *et al.*, 2015).

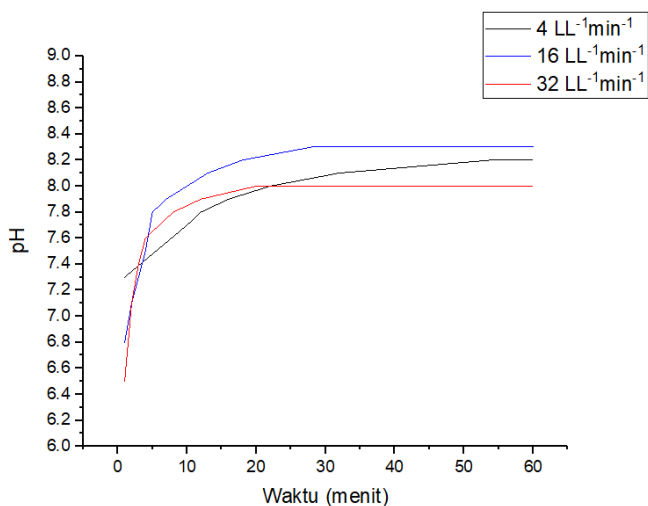
Aerasi dapat digunakan untuk meningkatkan pH air limbah inlet *point* L PT Petrokimia Gresik karena limbah ini memiliki alkalinitas yang tinggi, yaitu 5280 mg/L. Tingginya alkalinitas pada air limbah dikarenakan PT Petrokimia Gresik memiliki pabrik kapur pertanian yang mengandung CaCO_3 dan MgCO_3 . Air limbah dengan alkalinitas yang tinggi memungkinkan tercapainya pH yang tinggi dengan metode aerasi (Sawyer *et al.*, 2003). Adanya alkalinitas yang tinggi memungkinkan peningkatan pH secara perlahan akibatnya lepasnya CO_2 melalui aerasi (Çelen, *et al.*, 2007).

Pada penelitian ini, laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ akan digunakan untuk mencapai pH 8, laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ akan digunakan untuk mencapai pH 8,5, dan laju aerasi $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ akan digunakan untuk mencapai pH 9. Jenis *aerator* yang digunakan adalah *aerator air pump*.

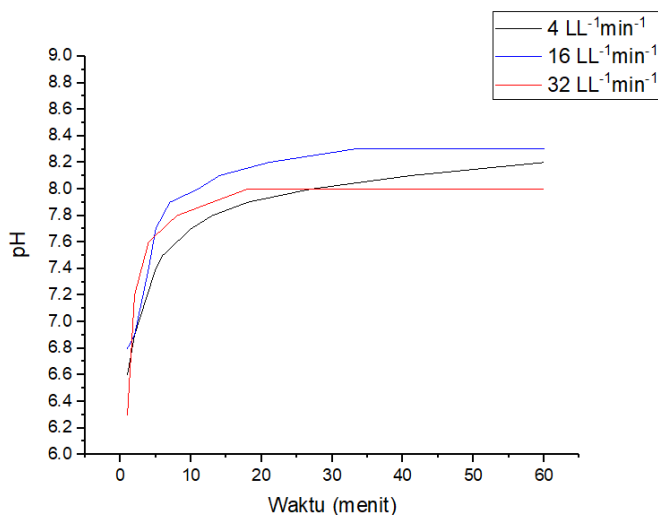
Gambar 4.8 sampai dengan Gambar 4.11 menunjukkan kenaikan pH menggunakan aerasi dengan laju aerasi 4, 16, dan $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$.



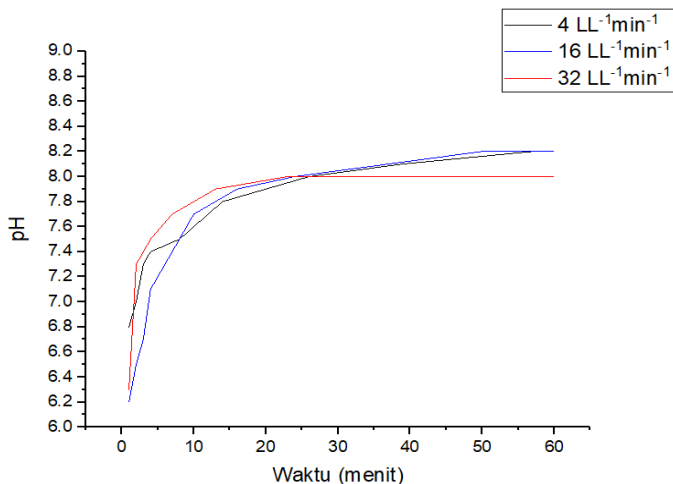
Gambar 4.8 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1



Gambar 4.9 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL⁻¹min⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 2:15:1



Gambar 4.10 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 LL⁻¹min⁻¹ Pada Rasio Molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 2,5:15:1



Gambar 4.11 Kenaikan pH Menggunakan Aerasi dengan Laju 4, 16, dan 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:15:1

Dari Gambar 4.8 sampai dengan Gambar 4.11 terlihat bahwa semakin besar laju aerasi maka pH akan semakin cepat naik. Setelah mencapai pH 8, laju kenaikan pH semakin lambat hingga pada waktu presipitasi berakhir pH tertinggi yang dapat dicapai adalah 8,2 untuk laju aerasi 4 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ (rata-rata tercapai pada menit ke-53 presipitasi), 8,3 untuk laju aerasi 16 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ (rata-rata tercapai pada menit ke-31 presipitasi), dan 8 untuk laju aerasi 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ (rata-rata tercapai pada menit ke-20 presipitasi). Data kenaikan pH tiap menitnya terdapat di Lampiran E.

Berdasarkan hasil penelitian diperoleh data bahwa laju aerasi 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ tidak dapat menaikkan pH sampai dengan pH yang diharapkan, yaitu pH 9. Laju aerasi 32 $\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ hanya dapat menaikkan pH sampai dengan pH 8. Menurut Zhao *et al.* (2015), aerasi dengan laju yang besar dapat menurunkan temperatur, meningkatkan evaporasi air, dan menimbulkan buih. Banyaknya buih yang terbentuk dapat mengganggu pergerakan udara sehingga mengurangi efisiensi *removal* CO_2 (Colt *et al.*, 2013). Lei *et al.* (2007) juga menyatakan bahwa pengaruh aerasi terhadap pH

semakin tidak signifikan pada laju aerasi yang tinggi karena aerasi yang berlebihan tidak akan meningkatkan pH. Selain itu, pada laju aerasi yang besar akan dihasilkan buih yang dapat mengganggu presipitasi *struvite* sehingga dibutuhkan penambahan *defoaming agent* (Suzuki *et al.*, 2007).

Akibat tidak tercapainya pH 9 dengan laju aerasi sebesar $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dalam waktu aerasi selama 1 jam, maka penelitian ini hanya akan membandingkan hasil permodelan dengan hasil eksperimen pada $\text{pH } 8 \pm 0,2$ dan $\text{pH } 8,5 \pm 0,2$. Hal ini tetap sesuai dengan literatur dan penelitian-penelitian terdahulu yang menyatakan bahwa pH optimum presipitasi *struvite* adalah pH 8,5 (Pratama, 2015; Fitriana, 2016). Selain itu, berdasarkan hasil permodelan menunjukkan bahwa efisiensi *removal* fosfat pada pH 8; 8,5; dan 9 sama-sama sudah mencapai 99% sehingga peningkatan pH sampai dengan 9 tidak akan terlalu signifikan dibandingkan dengan pH 8,5.

Laju aerasi optimum untuk meningkatkan pH yang diperoleh dari penelitian ini adalah $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ karena laju ini dapat mencapai 2 pH optimum pembentukan *struvite* dalam waktu tersingkat. Untuk mencapai $\text{pH } 8 \pm 0,2$ dibutuhkan waktu rata-rata 13,5 menit dan untuk mencapai $\text{pH } 8,5 \pm 0,2$ dibutuhkan waktu rata-rata 31 menit. Laju aerasi sebesar $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ tidak dipilih karena membutuhkan waktu yang lama untuk mencapai pH optimum. Laju aerasi $32 \text{ LL}^{-1} \text{ min}^{-1}$ tidak dipilih karena kemampuan meningkatkan pH tidak lebih efektif dan efisien daripada laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dan $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. Selain itu, laju aerasi yang besar juga akan membutuhkan konsumsi listrik yang besar sehingga biaya operasional juga akan semakin mahal.

Menurut Zhao *et al.* (2015), salah satu faktor yang berpengaruh dalam peningkatan pH menggunakan metode aerasi adalah ukuran gelembung (*bubble size*). Peningkatan pH menggunakan aerasi dengan *micro bubble aeration* dapat meningkatkan pH 1 tingkat lebih besar daripada aerasi dengan *macro bubble aeration*. Zhao *et al.* (2015) juga menambahkan bahwa pengaruh ukuran gelembung dalam peningkatan pH lebih signifikan daripada pengaruh laju aerasi. Oleh karena itu, diperlukan penelitian menggunakan metode aerasi *micro bubble aeration* dan *fine bubble aeration* untuk membandingkan efisiensi

kenaikan pH dibandingkan dengan menggunakan *air pump aerator*.

4.2.2 Pengaruh Aerasi dan pH terhadap Efisiensi *Removal* Fosfat dan Amonium

Derajat keasaman atau pH merupakan faktor penting dalam pembentukan *struvite*. Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* dan sifat termodinamikanya (Ronteltap *et al.*, 2007). Kenaikan pH dapat meningkatkan laju nukleasi kristal *struvite* (Hutnik *et al.*, 2013). Selama proses presipitasi akan terjadi penurunan pH akibat penambahan reagen $MgCl_2$ dan juga karena pelepasan proton selama pembentukan *struvite* (Stolzenburg, *et al.*, 2015).

Tabel 4.9 sampai dengan Tabel 4.16 menunjukkan pengaruh aerasi dan pH terhadap *residual* amonium dan *residual* fosfat hasil permodelan dan hasil penelitian di laboratorium. Laju aerasi 4 dan $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ menghasilkan pH $8 \pm 0,2$ dan laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ menghasilkan pH $8,5 \pm 0,2$.

Tabel 4.9 *Residual* Amonium Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1

Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1			
	<i>Residual</i> Amonium Model (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Model	<i>Residual</i> Amonium Eksperimen (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Eksperimen
4	10.783,80	12,20	11.265,77	8,28
16	9.991,80	18,65	8.215,28	33,11
32	10.783,80	12,20	6.812,76	44,53

Tabel 4.10 *Residual* Amonium Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1

Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1			
	<i>Residual</i> Amonium Model (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Model	<i>Residual</i> Amonium Eksperimen (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Eksperimen
4	10.825,20	11,86	10.880,00	11,42

Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2:15:1				
Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Residual Amonium Model (mg/L)	% Removal Amonium Model	Residual Amonium Eksperimen (mg/L)	% Removal Amonium Eksperimen
16	10.013,40	18,47	9.372,37	23,69
32	10.825,20	11,86	10.704,77	12,85

Tabel 4.11 *Residual* Amonium Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1

Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1				
Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Residual Amonium Model (mg/L)	% Removal Amonium Model	Residual Amonium Eksperimen (mg/L)	% Removal Amonium Eksperimen
4	10.866,60	11,52	6.006,31	51,10
16	10.045,80	18,21	11.300,84	7,99
32	10.866,60	11,52	11.861,85	3,43

Tabel 4.12 *Residual* Amonium Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:15:1

Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:15:1				
Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Residual Amonium Model (mg/L)	% Removal Amonium Model	Residual Amonium Eksperimen (mg/L)	% Removal Amonium Eksperimen
4	10.908,00	11,19	9.021,74	26,55
16	10.087,20	17,87	11.441,09	6,85
32	10.908,00	11,19	6.917,95	43,68

Tabel 4.13 *Residual* Fosfat Pada Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1

Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1				
Laju Aerasi ($\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$)	Residual Fosfat Model (mg/L)	% Removal Fosfat Model	Residual Fosfat Eksperimen (mg/L)	% Removal Fosfat Eksperimen
4	0,020	99,99	2,86	99,90

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1					
Laju Aerasi ($LL^{-1}min^{-1}$)	Residual Fosfat Model (mg/L)	% Removal Fosfat Model	Residual Fosfat Eksperimen (mg/L)	% Removal Fosfat Eksperimen	
16		0,009 99,99	1,90	99,95	
32		0,020 99,99	0,53	99,99	

Tabel 4.14 *Residual* Fosfat Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1					
Laju Aerasi ($LL^{-1}min^{-1}$)	Residual Fosfat Model (mg/L)	% Removal Fosfat Model	Residual Fosfat Eksperimen (mg/L)	% Removal Fosfat Eksperimen	
4	0,016	99,99	5,97	99,86	
16	0,007	99,99	1,24	99,97	
32	0,016	99,99	0,49	99,99	

Tabel 4.15 *Residual* Fosfat Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1					
Laju Aerasi ($LL^{-1}min^{-1}$)	Residual Fosfat Model (mg/L)	% Removal Fosfat Model	Residual Fosfat Eksperimen (mg/L)	% Removal Fosfat Eksperimen	
4	0,015	99,99	8,55	99,80	
16	0,007	99,99	0,30	99,99	
32	0,015	99,99	0,45	99,99	

Tabel 4.16 *Residual* Fosfat Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1

Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1				
Laju Aerasi ($LL^{-1}min^{-1}$)	<i>Residual</i> Fosfat Model (mg/L)	% <i>Removal</i> Fosfat Model	<i>Residual</i> Fosfat Eksperimen (mg/L)	% <i>Removal</i> Fosfat Eksperimen
4	0,014	99,99	17,64	99,58
16	0,007	99,99	0,20	99,99
32	0,014	99,99	0,41	99,99

Berdasarkan hasil permodelan, semakin tinggi pH maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* amonium yang terlarut dan semakin besar efisiensi *removal* amonium. Hasil eksperimen menunjukkan *trend* yang tidak sama persis dengan hasil permodelan karena permodelan menggunakan PHREEQC tidak dapat memprediksikan *removal* amonium karena aerasi. Permodelan dengan PHREEQC hanya memodelkan reaksi kimia yang terjadi antar senyawa dan menunjukkan hasil akhir konsentrasi senyawa yang terbentuk dari reaksi-reaksi tersebut (Parkhurst dan Wissmeier, 2015).

Berdasarkan Tabel 4.9 terlihat bahwa efisiensi *removal* amonium semakin meningkat dan konsentrasi *residual* amonium semakin kecil seiring dengan meningkatnya laju aerasi pada rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Lei *et al.* (2007) menyatakan bahwa semakin besar laju aerasi maka semakin kecil konsentrasi amonium yang terlarut dalam larutan. Hal ini disebabkan aerasi akan mengagitasi larutan dan menyebabkan amonium yang terlarut akan menguap sebagai amonia. Peningkatan laju aerasi memiliki kecenderungan untuk meningkatkan volatilisasi NH_4^+ (Rahman *et al.*, 2014). Menurut Srinath dan Loeher (1974), fraksi *undissociated amonia* (NH_3-N) pada temperatur 30°C dan pH 8-8,5 adalah 0,3-0,35 dari seluruh total amonia nitrogen yang terkandung di dalam larutan. Semakin besar pH maka akan semakin besar fraksi *undissociated amonia* yang berpotensi menguap sebagai amonia karena adanya aerasi.

Trend yang berbeda dapat diamati pada Tabel 4.10, 4.11, dan 4.12 yang menggunakan rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ berturut-turut 2:15:1; 2,5:15:1; dan 3:15:1. Hasil dari eksperimen menunjukkan bahwa efisiensi *removal* amonium dan konsentrasi

residual amonium mengalami fluktuasi seiring dengan meningkatnya laju aerasi dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$. Hal ini dikarenakan semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]$ maka akan semakin besar konsentrasi ion Mg^{2+} dan Cl^- yang terdapat di dalam larutan. Jeong *et al.* (2013) menyatakan bahwa ion-ion Mg^{2+} dan Cl^- dapat mengganggu analisis NH_4^+ dengan metode Nessler. Ion Cl^- dapat menyebabkan penyimpangan positif dalam pembacaan nilai absorbansi NH_4^+ sehingga didapatkan konsentrasi NH_4^+ yang semakin besar daripada nilai yang sesungguhnya. Selain itu, konsentrasi NH_4^+ juga bervariasi dengan adanya alkalinitas (Liu, *et al.*, 2015).

Berdasarkan hasil eksperimen diperoleh efisiensi *removal* NH_4^+ terbaik adalah pada laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, pH $8 \pm 0,2$, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1, yaitu sebesar 51,1%. *Residual* amonium yang diperoleh adalah 6.006,31 mg/L dari konsentrasi awal 12282,6 mg/L. Efisiensi *removal* terbaik berikutnya dicapai pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, pH $8,5 \pm 0,2$, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1, yaitu sebesar 33,11%. *Residual* amonium yang diperoleh adalah 8.215,28 mg/L dari konsentrasi awal 12.282,6 mg/L.

Berdasarkan hasil permodelan, semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat. Selain itu, semakin tinggi pH maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat. Dari hasil yang ditampilkan pada Tabel 4.13 sampai dengan Tabel 4.16, sebagian besar hasil eksperimen sudah sesuai dengan hasil permodelan. Hasil eksperimen yang diperoleh pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dan $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ maka semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat. Hasil eksperimen ini sesuai dengan Suzuki *et al.* (2007) yang menyatakan bahwa konsentrasi fosfat yang terlarut akan berkurang seiring dengan adanya aerasi karena aerasi dapat menaikkan pH, sehingga *struvite* terbentuk.

Hal ini berbeda dengan hasil eksperimen pada laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, yang menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ maka semakin besar konsentrasi *residual* fosfat. Faktor yang mempengaruhi terjadinya hal ini adalah keberadaan ion fluorida dalam konsentrasi besar pada sampel, yaitu 941,97 mg/L mengakibatkan gangguan pada analisis PO_4^{3-} .

Ion klorida dan besi juga dapat mengganggu analisis PO_4^{3-} (Nagul *et al.*, 2015). Adanya ion silika dalam air limbah juga mengganggu analisis PO_4^{3-} (Song *et al.*, 2016). Selain itu, pada sampel dengan laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ juga masih tersisa alkalinitas ion-ion bikarbonat. Berdasarkan hasil eksperimen, besar alkalinitas yang tersisa pada laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ adalah rata-rata sebesar 825 mg/L . Alkalinitas memiliki peran penting dalam *removal* fosfat. Adanya alkalinitas dapat menurunkan efisiensi *removal* fosfat dalam presipitasi *struvite* (Liu, *et al.*, 2015).

Hasil eksperimen menunjukkan efisiensi *removal* PO_4^{3-} terbaik adalah pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. *Residual* fosfat yang diperoleh pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ lebih kecil jika dibandingkan dengan laju aerasi $4 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. Pada laju aerasi $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dihasilkan beberapa *residual* fosfat yang lebih kecil dibandingkan *residual* fosfat pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. Akan tetapi, pada laju aerasi $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dihasilkan banyak sekali buih yang dapat mengganggu presipitasi *struvite* sehingga dibutuhkan penambahan *defoaming agent* (Suzuki *et al.*, 2007). Laju aerasi yang terlalu besar juga berpengaruh pada kecepatan pengadukan. Menurut Fitriana (2016), kecepatan pengadukan yang tinggi mengakibatkan pemecahan presipitat yang sudah terbentuk dan menurunkan stabilitasnya. Berdasarkan hasil analisis diatas, laju aerasi $32 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ tidak dipilih sebagai laju aerasi optimum.

Penjelasan pada paragraf diatas menunjukkan bahwa pH optimum dalam presipitasi *struvite* adalah $\text{pH } 8,5 \pm 0,2$ yang dicapai dengan laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. Meskipun dari hasil permodelan PHREEQC terlihat bahwa pada $\text{pH } 8,5 \pm 0,2$ dapat terbentuk presipitat lain selain *struvite*, hal ini dapat diatasi dengan mengatur rasio molar. Dengan demikian, teknik presipitasi dapat digunakan untuk *recovery* fosfat dan penambahan aerasi dapat meningkatkan pH hingga mendekati pH optimum presipitasi *struvite*. Laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat adalah $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$.

4.2.3 Pengaruh Rasio Molar terhadap Efisiensi Removal Fosfat dan Amonium

Faktor rasio molar adalah faktor yang sangat berpengaruh terhadap kondisi supersaturasi di dalam larutan. Kondisi supersaturasi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi masing-masing elemen pembentuk *struvite* (Pratama, 2015). Penambahan

magnesium yang berlebih dapat meningkatkan efisiensi *removal* pada proses ini, akan tetapi juga dapat menurunkan kemurnian *struvite* yang terbentuk (Wang *et al.*, 2006). Warmadewanthi dan Liu (2009) menyatakan bahwa semakin besar rasio molar maka efisiensi *removal* fosfat juga akan semakin besar, akan tetapi kemurnian *struvite* yang terbentuk akan menurun.

Tabel 4.17 dan Tabel 4.18 menunjukkan pengaruh rasio molar terhadap *residual* amonium dan *residual* fosfat hasil permodelan dan hasil eksperimen di laboratorium pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dan pH $8,5 \pm 0,2$.

Tabel 4.17 Pengaruh Rasio Molar terhadap *Residual* Amonium Pada Laju Aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dan pH $8,5 \pm 0,2$

Rasio Molar [Mg ²⁺]: [NH ₄ ⁺]: [PO ₄ ³⁻]	<i>Residual</i> Amonium Model (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Model	<i>Residual</i> Amonium Eksperimen (mg/L)	% <i>Removal</i> Amonium Eksperimen
1,5:15:1	9.991,8	18,6	8.215,3	33,1
2:15:1	10.013,4	18,5	9.372,4	23,7
2,5:15:1	10.045,8	18,2	11.300,8	7,9
3:15:1	10.087,2	17,8	11.441,1	6,8

Tabel 4.18 Pengaruh Rasio Molar terhadap *Residual* Fosfat Pada Laju Aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$ dan pH $8,5 \pm 0,2$

Rasio Molar [Mg ²⁺]: [NH ₄ ⁺]: [PO ₄ ³⁻]	<i>Residual</i> Fosfat Model (mg/L)	% <i>Removal</i> Fosfat Model	<i>Residual</i> Fosfat Eksperimen (mg/L)	% <i>Removal</i> Fosfat Eksperimen
1,5:15:1	0,009	99,9	1,9	99,9
2:15:1	0,007	99,9	1,2	99,9
2,5:15:1	0,007	99,9	0,3	99,9
3:15:1	0,007	99,9	0,2	99,9

Hasil permodelan menunjukkan bahwa semakin besar rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] maka akan semakin besar konsentrasi *residual* amonium yang terlarut. Hal ini sudah sesuai dengan hasil eksperimen di laboratorium yang menunjukkan kenaikan *residual* amonium yang terlarut seiring dengan kenaikan rasio molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻]. Berdasarkan hasil eksperimen

didapatkan rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dapat menyisihkan amonium dengan efisiensi optimum 33,11%, dengan *residual* amonium 8.215,28 mg/L dari semula 12.282,6 mg/L.

Semakin besar rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ maka akan semakin kecil konsentrasi *residual* fosfat. Hal ini sudah sesuai dengan hasil eksperimen pada Tabel 4.18. Dari Tabel 4.18 juga terlihat bahwa *trend* ini sudah sesuai dengan permodelan PHREEQC. Dari hasil eksperimen didapatkan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dapat menyisihkan fosfat dengan efisiensi optimum 99,9%, dengan *residual* fosfat 1,9 mg/L dari semula 4.180,33 mg/L. Sebenarnya *residual* fosfat lebih kecil pada rasio molar yang lebih besar, akan tetapi rasio molar yang besar membutuhkan penambahan Mg yang berlebih sehingga dibutuhkan biaya yang besar. Pada rasio molar yang lebih besar juga dihasilkan *residual* amonium yang besar pula. Berdasarkan penjelasan di atas maka ditarik kesimpulan bahwa rasio molar optimum dalam eksperimen ini adalah rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1. Pada laju aerasi optimum yaitu $16\text{LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, maka pH yang dapat dicapai adalah $8,5 \pm 0,2$ dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ untuk pembentukan *struvite* optimum adalah 1,5:15:1. *Recovery* fosfat yang diperoleh dari teknik ini adalah 99,9%.

Pada rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 masih dihasilkan *residual* amonium dengan konsentrasi yang besar. Secara teoritis, apabila rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ adalah 1:1, maka seluruh amonium dan fosfat akan habis bereaksi. Akan tetapi, Warmadewanthi dan Liu (2009) menyatakan bahwa kelebihan amonium akan menguntungkan dalam pembentukan *struvite* karena dapat dipastikan bahwa presipitat yang akan terbentuk dalam reaksi adalah *struvite*, bukan co-presipitat pengotor lainnya. Selain itu, efisiensi *removal* PO_4^{3-} meningkat seiring dengan meningkatnya rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ dalam presipitasi *struvite* dan pengaruhnya dalam menurunkan *residual* amonium dan *residual* fosfat.

4.2.4 Analisis Dissolved Oxygen (DO)

Analisis DO dilakukan pada saat akan melakukan presipitasi dan setelah pengendapan selama 30 menit. Setelah

presipitasi selesai, reaktor akan ditutup dengan *plastic wrap* untuk mencegah hilangnya DO selama proses pengendapan. Analisis DO dilakukan untuk menentukan nilai DO setelah aerasi dilakukan. Hasil analisis DO dapat dilihat pada Tabel 4.19.

Tabel 4.19 Hasil Analisis *Dissolved Oxygen* (mg/L)

Rasio Molar [Mg ²⁺]: [NH ₄ ⁺]: [PO ₄ ³⁻]	Laju Aerasi		
	4 LL ⁻¹ min ⁻¹	16 LL ⁻¹ min ⁻¹	32 LL ⁻¹ min ⁻¹
1,5:15:1	2,6	3,2	5,37
2:15:1	1,9	2,2	5,72
2,5:15:1	1,5	2,3	5,72
3:15:1	1,4	2,2	5,81

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin besar laju aerasi maka akan semakin besar nilai DO. Nilai DO cenderung bervariasi karena rasio molar yang berbeda-beda. Hasil analisis DO pada laju aerasi 32 LL⁻¹min⁻¹ menunjukkan DO yang besar. DO diperkirakan telah jenuh sehingga menyebabkan sampel tidak bisa diaerasi untuk meningkatkan pH. Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi transfer gas dan aerasi menurut Masduqi dan Assomadi (2012) yaitu suhu, kejenuhan kelarutan gas, karakteristik air, dan derajat turbulensi.

Konsentrasi oksigen jenuh dapat ditentukan dengan Persamaan 4.1.

$$C_{S_{760}} = \frac{475-2,65 S}{33,5+T} \dots\dots\dots (4.2)$$

Dimana:

$C_{S_{760}}$ = konsentrasi oksigen jenuh pada tekanan udara 760 mmHg, mg/L

S = konsentrasi padatan terlarut dalam air, gram/L

T = suhu, °C

Sehingga dapat dihitung:

$$C_{S_{760}} = \frac{475 - 2,65 (31,545)}{33,5 + 30}$$

$$C_{S_{760}} = 6,16 \text{ mg/L}$$

Konsentrasi oksigen jenuh pada Persamaan 4.2 dapat dikoreksi untuk tekanan udara barometrik dengan Persamaan 4.3.

$$C_s = C_{S760} \frac{P-p}{760-p} \dots\dots\dots(4.3)$$

Dimana:

P = tekanan barometrik dalam mmHg

p = tekanan jenuh uap air pada suhu air yang diaerasi, nilai p didapatkan dari Tabel 4.20.

P dapat dihitung dengan Persamaan 4.4.

$$P \text{ (Pa)} = 101325 (1 - 2,25577 \cdot 10^{-5} h)^{5,25588} \dots\dots\dots(4.4)$$

Dimana:

101325 = tekanan udara pada permukaan air laut (Pa)

h = ketinggian di atas permukaan laut

1 mmHg = 133,32239 Pa

Sehingga dapat dihitung:

$$P \text{ (Pa)} = 101325 (1 - 2,25577 \cdot 10^{-5} 4)^{5,25588}$$

$$P \text{ (Pa)} = 101276,9566 \text{ Pa} = 759 \text{ mmHg}$$

$$C_s = C_{S760} \frac{P-p}{760-p}$$

$$C_s = 6,16 \text{ mg/L} \frac{759 - 31,8}{760 - 31,8}$$

$$C_s = 6,15 \text{ mg/L}$$

Tabel 4.20. Tekanan Uap Air yang Kontak dengan Udara

Suhu (°C)	Tekanan Uap (mmHg)
0	4,5
5	6,5
10	9,2
15	12,8
20	17,5
25	23,8
30	31,8

Sumber: Buth, Randall, dan Benefield (1982)

Dari hasil perhitungan di atas didapatkan nilai DO jenuh untuk sampel air limbah inlet *point* L PT Petrokimia Gresik adalah 6,15. Sementara itu, nilai DO pada sampel yang diaerasi dengan laju aerasi 32 LL⁻¹min⁻¹ mencapai 5,81. Dengan demikian, nilai DO sampel yang diaerasi dengan laju aerasi 32 LL⁻¹min⁻¹ sudah mendekati DO jenuh. Semakin tingginya DO pada sampel

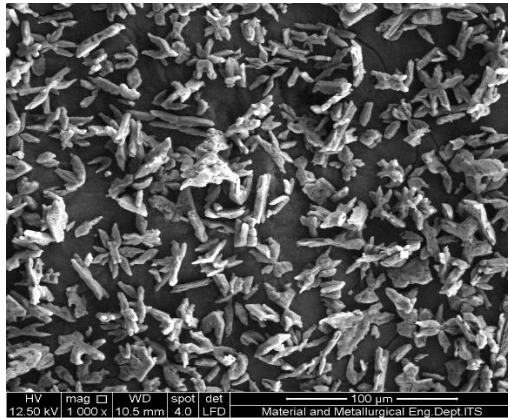
mengakibatkan sampel semakin sulit diaerasi, sehingga pH akan sulit dinaikkan.

4.2.5 Karakteristik Presipitat yang Terbentuk

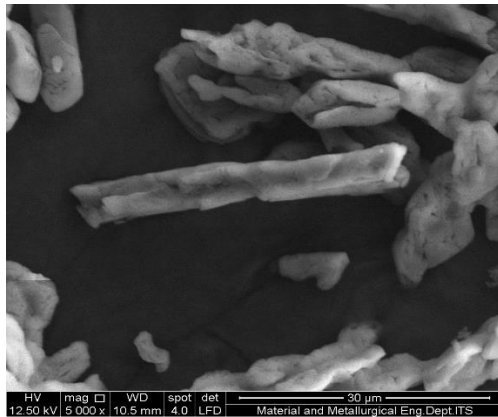
a. Identifikasi Presipitat Menggunakan SEM-EDX

Analisis SEM digunakan untuk mengamati karakteristik permukaan presipitat yang terbentuk atau morfologi presipitat. Analisis EDX digunakan untuk menganalisis unsur-unsur penyusun presipitat dan untuk memetakan persebaran unsur-unsur dalam presipitat. Pada penelitian ini, analisis SEM-EDX dilakukan di Laboratorium Karakterisasi Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi ITS. Sebelum dianalisis, sampel disaring menggunakan kertas saring lalu dikeringkan dengan cara diangin-anginkan. Pengeringan menggunakan oven dihindari karena dikhawatirkan dapat merusak struktur presipitat yang terbentuk. Sampel dianalisis menggunakan perbesaran 1000x dan 5000x.

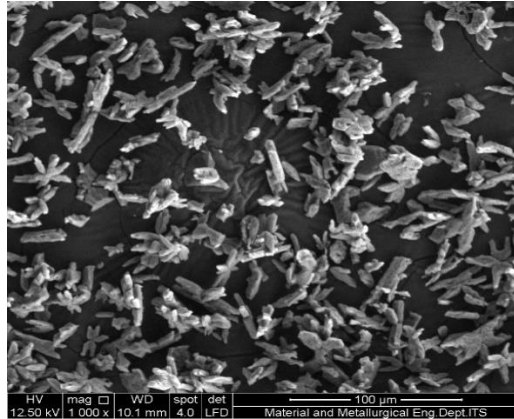
Presipitat yang diharapkan terbentuk pada penelitian ini adalah presipitat *struvite*. Penelitian-penelitian terdahulu mendapatkan kristal *struvite* memiliki bentuk yang berbeda-beda. Rahman *et al.* (2011), Ali (2007), Kim *et al.* (2004) menyatakan bahwa kristal *struvite* berbentuk tidak beraturan. Sementara itu, Cho *et al.* (2009) menyatakan bahwa kristal *struvite* berbentuk seperti kubus dan Zhang *et al.* (2009) menyatakan kristal *struvite* berbentuk kubus tidak beraturan. Gambar 4.12 dan 4.13 menunjukkan hasil SEM presipitat yang tidak dicuci yang terbentuk pada pH $8,5 \pm 0,2$, laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1, sedangkan Gambar 4.14 dan Gambar 4.15 menunjukkan presipitat yang telah dicuci dengan aquades.



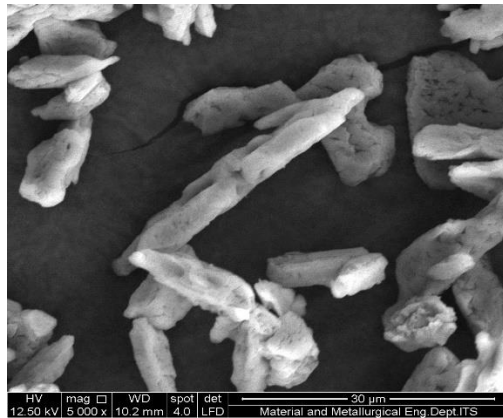
Gambar 4.12 Hasil SEM Presipitat yang Tidak Dicuci pada Perbesaran 1000x



Gambar 4.13 Hasil SEM Presipitat yang Tidak Dicuci pada Perbesaran 5000x



Gambar 4.14 Hasil SEM Presipitat yang Telah Dicuci pada Perbesaran 1000x



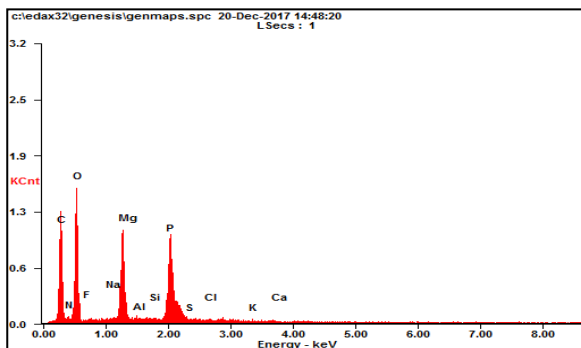
Gambar 4.15 Hasil SEM Presipitat yang Telah Dicuci pada Perbesaran 5000x

Hasil analisis SEM menunjukkan presipitat berbentuk batang panjang. Tidak terlihat perbedaan yang signifikan pada bentuk presipitat yang tidak dicuci ataupun yang telah dicuci. Bentuk presipitat yang diamati menyerupai bentuk kristal *struvite*

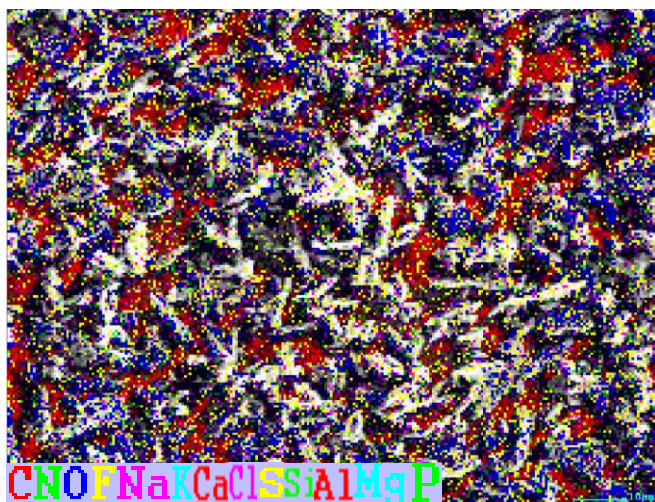
pada penelitian Le Corre *et al.* (2007), Huang *et al.* (2014), dan Liu *et al.* (2015).

Gambar 4.16 dan 4.17 menunjukkan hasil analisis EDX sampel yang tidak dicuci, sedangkan Gambar 4.18 dan Gambar 4.19 menunjukkan hasil analisis EDX sampel yang telah dicuci. Grafik mikroanalisis EDX menunjukkan unsur dominan dalam presipitat adalah Mg, N, P, dan O yang merupakan unsur-unsur penyusun *struvite*. Pada Gambar 4.17 dan Gambar 4.19 dapat dilihat sebaran unsur penyusun presipitat hasil dari analisis EDX. Warna biru menunjukkan unsur P dan O; warna biru muda (*cyan*) menunjukkan unsur Mg dan K; warna hijau menunjukkan unsur N dan Si; warna merah menunjukkan unsur C, Ca, dan Al; warna ungu menunjukkan unsur Cl dan Na, dan warna kuning menunjukkan unsur S dan F.

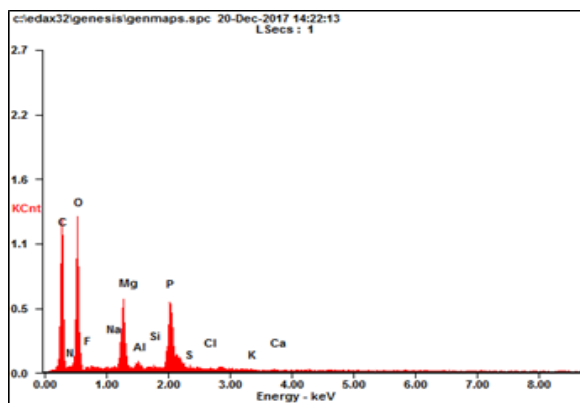
Dari Gambar 4.17 dan Gambar 4.19 terlihat adanya unsur-unsur lain pada permukaan presipitat yaitu Al, Ca, Si, dan F. Adanya unsur-unsur ini dikarenakan terdeteksinya unsur-unsur tersebut pada saat karakterisasi air limbah. Menurut Hutnik *et al.* (2013), aluminium merupakan salah satu ion pengotor dalam pembentukan *struvite*. Ikhlas (2017) menyatakan bahwa Ca dan Si memiliki pengaruh negatif dalam presipitasi *struvite*. Ion F juga merupakan pengganggu dalam presipitasi *struvite* (Fitriana, 2016). Pada analisis EDX juga terdeteksi unsur C karena analisis SEM-EDX menggunakan bahan *coating* yang terbuat dari karbon. Persen berat masing-masing unsur penyusun sampel ditunjukkan pada Tabel 4.21.



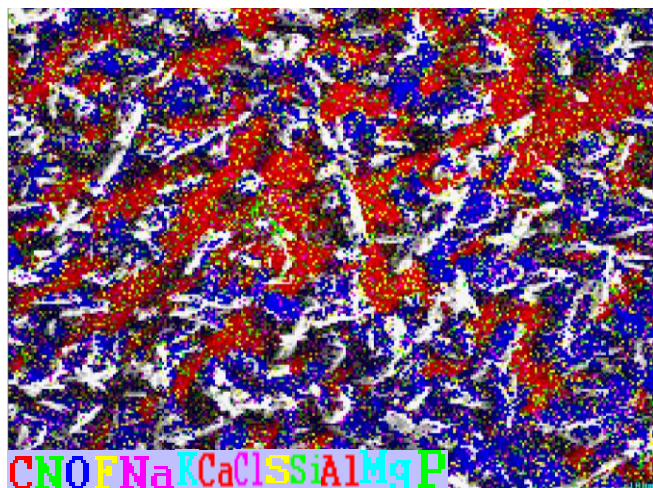
Gambar 4.16 Hasil Analisis EDX Presipitat yang Tidak Dicuci



Gambar 4.17 Sebaran Unsur Penyusun Presipitat yang Tidak Dicuci



Gambar 4.18 Hasil Analisis EDX Presipitat yang Telah Dicuci



Gambar 4.19 Sebaran Unsur Penyusun Presipitat yang Telah Dicuci

Tabel 4.21 Hasil Analisis EDX Presipitat

Tidak Dicuci		Telah Dicuci	
Unsur	% Berat	Unsur	% Berat
C	29,31	C	32,03
N	2,12	N	2,04
O	34,39	O	37,02
F	0,17	F	0,66
Na	0,24	Na	0,11
Mg	13,62	Mg	10,58
Al	0,23	Al	1,11
Si	0,20	Si	0,42
P	18,09	P	14,43
S	0,49	S	0,44
Cl	0,48	Cl	0,26
K	0,33	K	0,46
Ca	0,32	Ca	0,43

Tabel 4.21 menunjukkan unsur-unsur penyusun presipitat dan persentase berat unsur-unsur tersebut pada presipitat. Berdasarkan Tabel 4.21, komposisi utama unsur-unsur penyusun presipitat baik yang tidak dicuci ataupun yang telah dicuci adalah Mg, N, P, dan O yang merupakan unsur-unsur penyusun *struvite*.

Persentase berat unsur-unsur Mg, N, P, dan O untuk presipitat yang tidak dicuci berturut-turut berdasarkan analisis EDX adalah 13,62 %; 2,12 %; 18,09 %; dan 34,39 %. Persentase berat unsur-unsur Mg, N, P, dan O untuk presipitat yang telah dicuci berturut-turut berdasarkan analisis EDX adalah 10,58 %; 2,04 %; 14,43 %; dan 37,02 %.

Berdasarkan Tabel 4.21 terlihat bahwa pada sampel yang telah dicuci tetap terdeteksi kandungan pengotor. Hal ini menunjukkan bahwa pencucian dengan aquades tidak mampu menghilangkan pengotor pada presipitasi *struvite*. Unsur-unsur F, Al, Si, K, dan Ca justru menunjukkan kenaikan persen berat setelah pencucian. Hal ini diperkirakan karena keterbatasan alat EDX yang tidak menampilkan koordinat pengambilan sampel data, sehingga letak pengambilan sampel data bisa bergeser. Selain itu, terdeteksi penurunan persen berat unsur N, Na, Mg, P, S, dan Cl karena diperkirakan unsur-unsur tersebut terlarut dalam air pada saat pencucian dengan aquades.

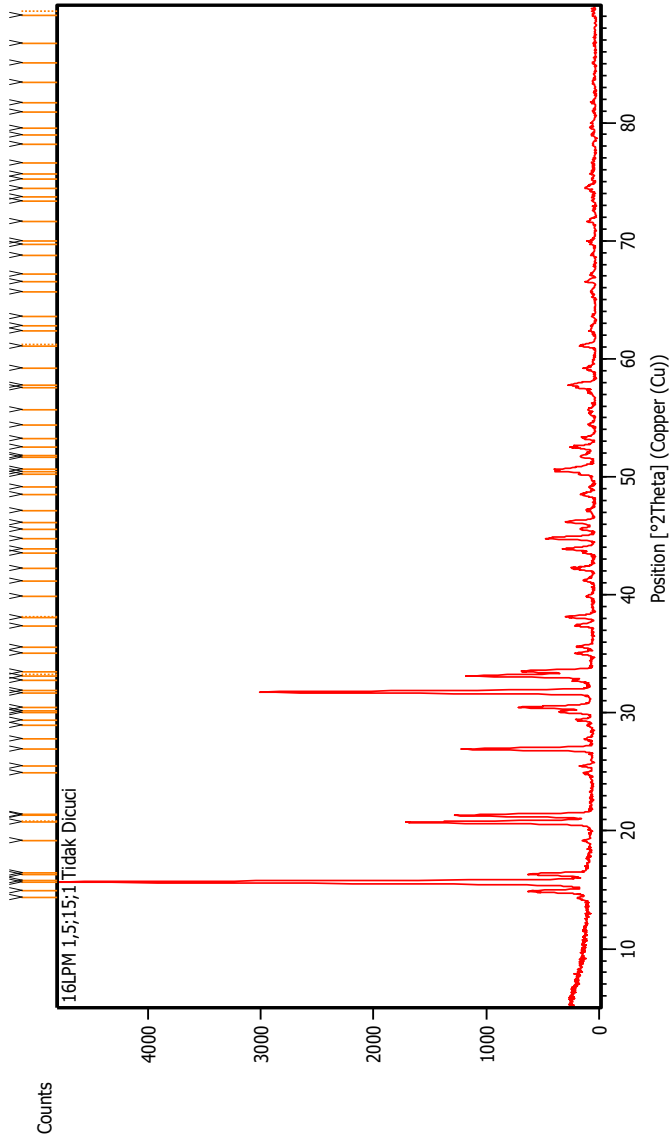
b. Identifikasi Presipitat Menggunakan XRD

Presipitat yang terbentuk pada pH $8,5 \pm 0,2$, laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 juga dianalisis menggunakan XRD. XRD berfungsi untuk mengamati intensitas dan posisi puncak kristal yang terbentuk (Pratama, 2015). Gambar 4.20 menunjukkan hasil analisis XRD. Dari grafik XRD ini terlihat bahwa terdapat 2 *peak* tertinggi dari sampel.

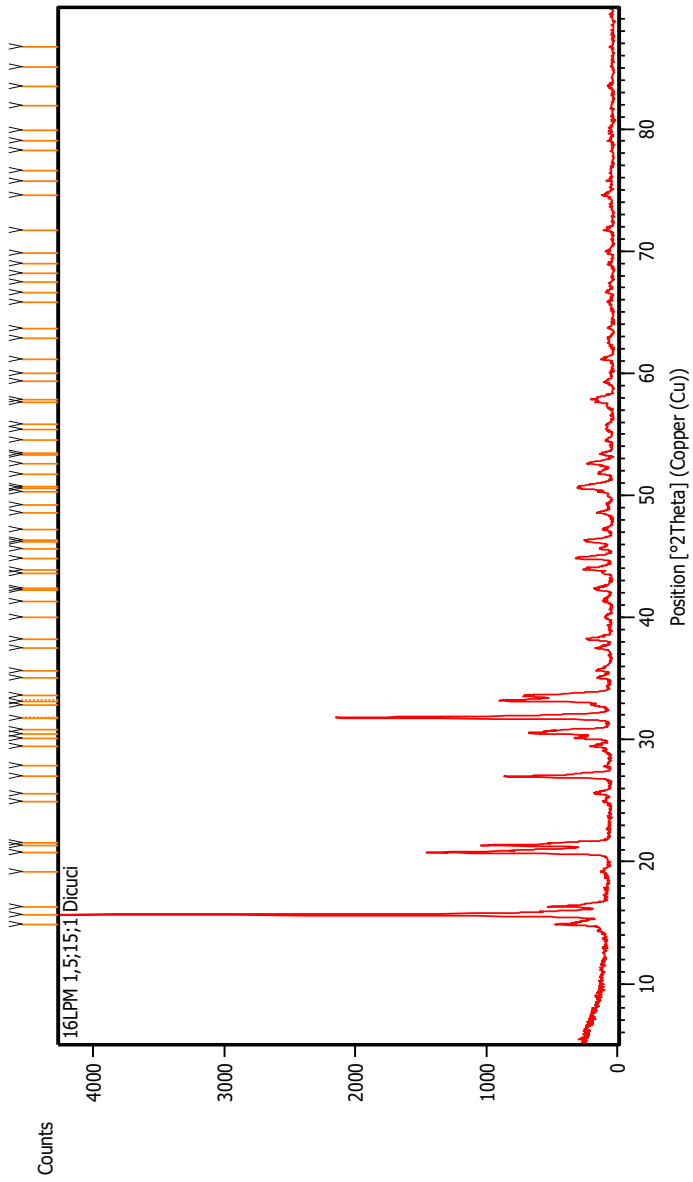
Untuk membaca grafik hasil analisis XRD, digunakan aplikasi *Match!: Phase Identification from Powder Diffraction* versi *trial* 3.5.2.104. Aplikasi ini dapat mengidentifikasi presipitat atau *phase* padatan yang terdapat pada sampel berdasarkan *peak-peak* pada grafik analisis XRD. Aplikasi Match! dapat mencocokkan pola difraksi hasil analisis XRD sampel dengan pola difraksi *database*. Selain itu, aplikasi ini juga dapat digunakan untuk memprediksikan ukuran kristal.

Grafik hasil analisis XRD di-*run* pada aplikasi Match!, kemudian aplikasi akan menunjukkan kandidat-kandidat *phase* yang dominan. Hasil dari aplikasi Match! menunjukkan bahwa *phase* dominan yang terbentuk adalah senyawa dengan rumus kimia $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yang merupakan rumus kimia *struvite*. *Phase* yang dominan terbentuk baik pada presipitat yang tidak

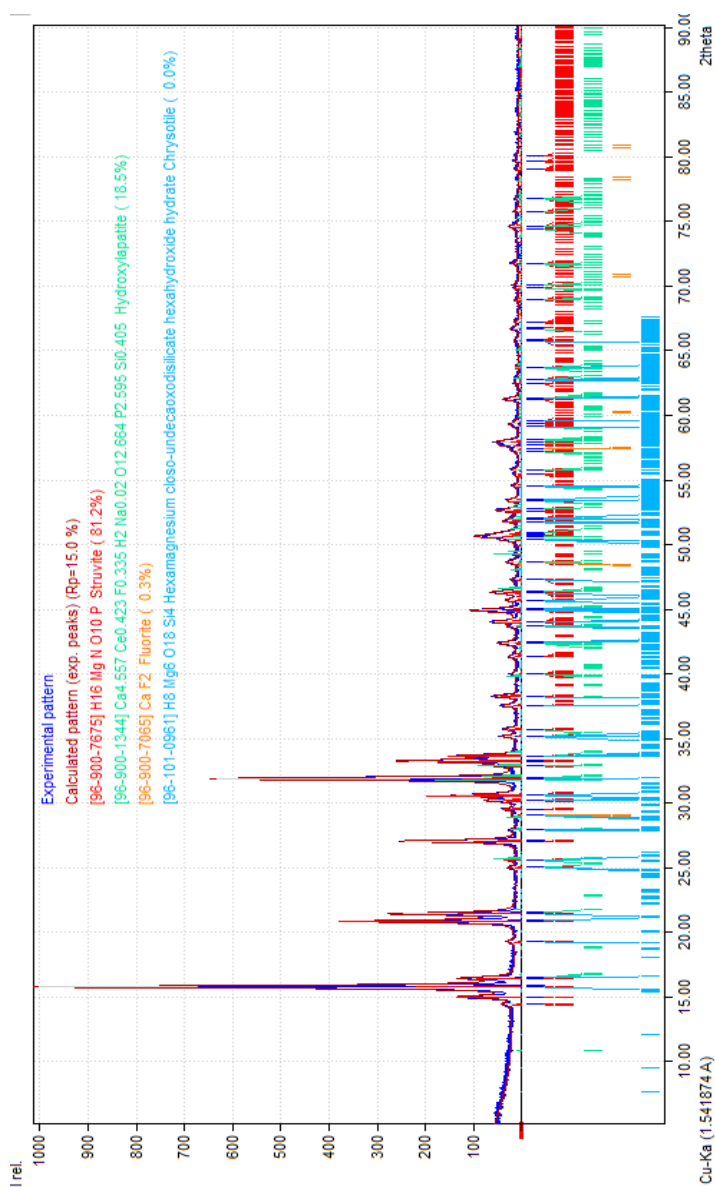
dicuci ataupun yang telah dicuci adalah sama. Pada presipitat yang tidak dicuci, presipitat yang dominan terbentuk adalah *struvite*, yaitu sebanyak 81,2%. Selain *phase* dominan *struvite*, juga terdeteksi *phase* lain yaitu *hydroxyapatite* (18,5%), dan *fluorite* (0,3%). Hasil dari aplikasi Match! ditunjukkan pada Gambar 4.22. Sementara itu, untuk presipitat yang dicuci, presipitat yang dominan terbentuk adalah *struvite*, yaitu sebanyak 70,0%. Selain *phase* dominan *struvite*, juga terdeteksi *phase* lain yaitu *hydroxyapatite* (29,2%), *chrysolite* (0,7%) dan *fluorite* (0,1%).



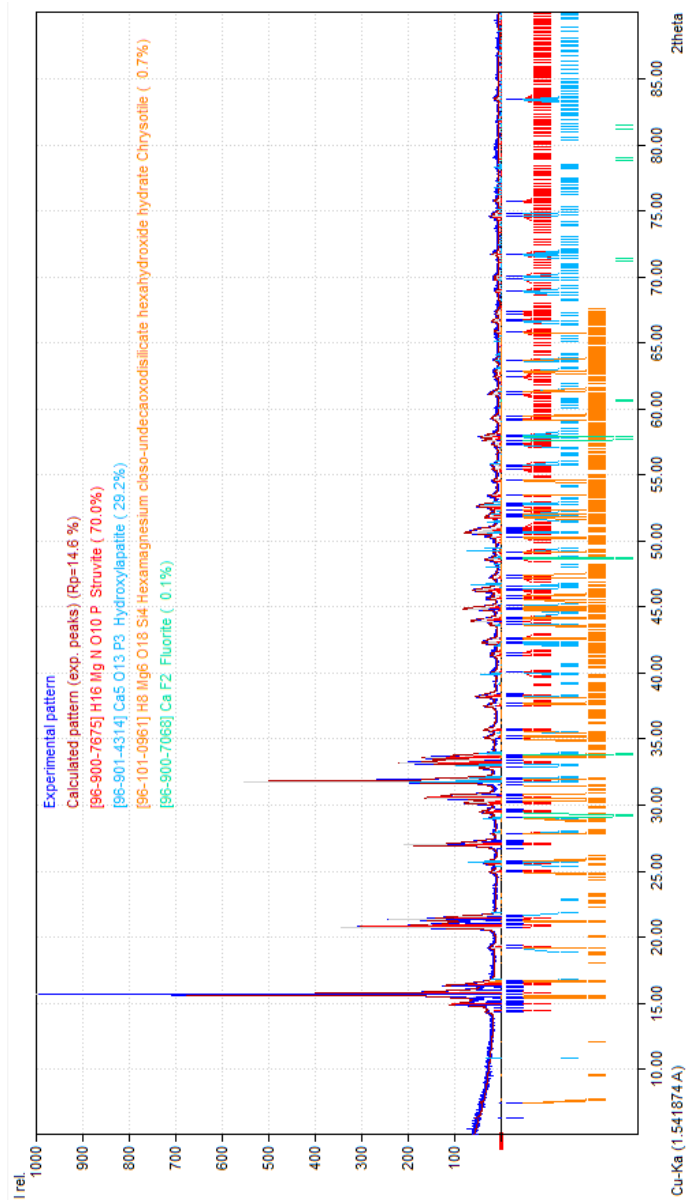
Gambar 4.20 Hasil Analisis XRD Presipitat yang Tidak Dicuci



Gambar 4.21 Hasil Analisis XRD Presipitat yang Telah Dicuci



Gambar 4.22 Hasil Deteksi Phase yang Terbentuk Menggunakan Aplikasi Match!
(Presipitat yang Tidak Dicu)



Gambar 4. 23 Hasil Deteksi Phase yang Terbentuk Menggunakan Aplikasi Match!
 (Presipitat yang Telah Dicuici)

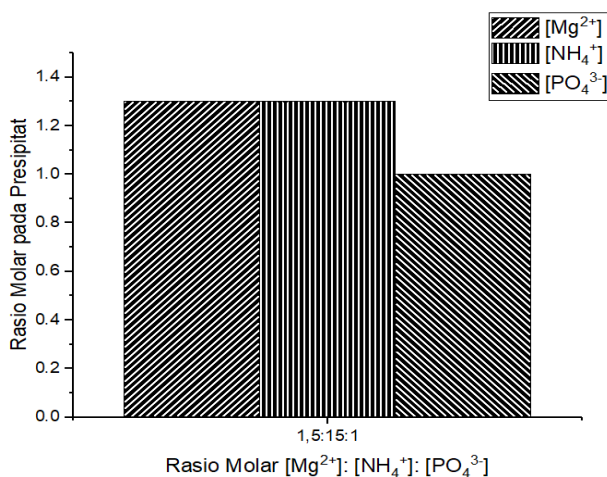
4.2.6 Analisis Kemurnian Presipitat Menggunakan Metode *Wet Analysis*

Presipitat yang terbentuk pada laju aerasi $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$, pH $8,5 \pm 0,2$, dan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 dianalisa kandungan Mg, NH_4^+ , dan PO_4^{3-} dengan metode *wet analysis* untuk menghitung kemurniannya.

Presipitat ditimbang sampai didapat berat konstan lalu ditambah 5 mL HNO_3 1 N dan diencerkan dengan aquades hingga volumenya 1 L. Larutan dihomogenkan menggunakan *magnetic stirrer* selama 60 menit, kemudian dianalisa kandungan Mg menggunakan metode ICP, serta dianalisa kandungan NH_4^+ dan PO_4^{3-} menggunakan metode spektrofotometri. Hasil analisa ditampilkan pada Tabel 4.22 dan Gambar 4.24.

Tabel 4.22 Hasil Analisa *Wet Analysis*

Parameter	Konsentrasi (mg/L)	Rasio Molar
Magnesium	112,00	1,3
Amonium	80,05	1,3
Fosfat	329,70	1



Gambar 4.24 Rasio Molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ Pada Presipitat

Dari hasil yang ditampilkan pada Tabel 4.22 dapat diketahui bahwa rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ pada presipitat adalah 1,3:1,3:1. Secara teoritis, rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ *struvite* murni adalah 1:1:1. Rasio molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ pada sampel telah mendekati rasio molar teoritis, dengan demikian sampel memiliki kemurnian yang tinggi.

Pada umumnya senyawa-senyawa co-presipitat dalam presipitasi *struvite* tidak mengandung amonium. Oleh karena itu, kemurnian *struvite* dihitung berdasarkan kandungan amonium di dalam presipitat (Kruk *et al.*, 2014). Dari hasil penelitian diperoleh kandungan NH_4-N dalam presipitat adalah sebanyak 80,05 mg/L tiap 1g/L sampel, maka kemurnian presipitat adalah:

$$Purity = NH_4-N \text{ presipitat} / NH_4-N \text{ teoritis}$$

$$Purity = (80,05 \text{ mg/g} / 90 \text{ mg/g}) \times 100\%$$

$$Purity = 88,94 \%$$

4.2.7 Perbandingan Biaya Operasional Antara Aerasi dengan Penambahan Bahan Kimia

Presipitasi *struvite* dipengaruhi oleh berbagai macam faktor. Salah satu faktor yang paling berpengaruh pada presipitasi *struvite* adalah pH. Nilai pH akan mempengaruhi kelarutan *struvite* (Ronteltap *et al.*, 2007).

Terdapat beberapa macam metode yang dapat digunakan untuk meningkatkan pH pada presipitasi *struvite* yaitu menggunakan teknik aerasi dan penambahan bahan kimia. Untuk mengetahui metode yang lebih ekonomis, dilakukan perhitungan perbandingan biaya operasional antara kedua metode tersebut.

a. Biaya Operasional dengan Teknik Aerasi

Biaya operasional untuk mencapai pH optimum dengan metode aerasi meliputi biaya listrik untuk operasional kompresor udara, biaya pembelian kompresor, biaya pembelian *disc diffuser*, dan biaya perlengkapan pipa. Biaya operasional ini dihitung berdasarkan biaya operasional setiap tahun. Rincian harga biaya operasional untuk mencapai pH optimum dengan metode aerasi dapat dilihat pada Tabel 4.23. Rincian perhitungan biaya operasional dapat dilihat pada Lampiran F.

Tabel 4.23 Biaya Operasional dengan Metode Aerasi

Komponen	Harga
Listrik untuk operasional kompresor udara	Rp 2.152.958.400
Kompresor	Rp 124.780.606
<i>Disc diffuser</i>	Rp 5.100.814
Perlengkapan pipa	Rp 3.072.300
Total Biaya per Tahun	Rp 2.285.912.120

Keunggulan dari metode ini adalah tidak diperlukannya pembelian bahan secara terus-menerus karena tidak ada bahan yang bersifat habis pakai. Peningkatan pH dengan aerasi juga dapat mengurangi penggunaan bahan kimia untuk mencapai presipitasi optimum (Fitriana, 2016). Menurut Garcia-Gonzalez *et al.* (2015), peningkatan pH tanpa penambahan bahan kimia dapat menghemat banyak biaya sampai dengan 57% untuk *recovery* amonium serta lebih aman apabila ditinjau dari sisi lingkungan.

Berdasarkan Tabel 4.23 dapat diketahui bahwa penggunaan teknik aerasi untuk presipitasi *struvite* memiliki kelemahan yaitu dibutuhkan biaya yang besar dalam penggunaan listrik. Hal ini dikarenakan dibutuhkan aerasi berlebih untuk mencapai pH optimum presipitasi *struvite*, sehingga dibutuhkan kompresor yang mampu menyuplai udara dalam jumlah yang besar. Penggunaan kompresor ini membutuhkan daya yang besar dan mengakibatkan mahal biaya operasional penggunaan listrik. Selain itu, kelemahan penggunaan teknik aerasi ini adalah dibutuhkan investasi pembelian alat yang bernilai besar.

Salah satu contoh penerapan teknik aerasi dalam *struvite plant* skala industri adalah *AirPrex Unit di Wastewater Treatment Plant* (WWTP) Amsterdam West, Belanda. *AirPrex Unit* memanfaatkan *CO₂ stripping* untuk meningkatkan pH pada proses presipitasi *struvite* dari *digested sludge*. Produksi *struvite* mencapai 4.535,924 kg/hari dengan kapasitas pengolahan 105,8 m³/jam lumpur (Forstner, 2015). Berdasarkan penjelasan di atas, teknik presipitasi dan aerasi berpotensi untuk diaplikasikan ke skala industri untuk *recovery* fosfat dalam bentuk *struvite*.

b. Biaya Operasional dengan Penambahan Bahan Kimia

Biaya operasional untuk mencapai pH optimum dengan penambahan bahan kimia meliputi biaya penggunaan bahan kimia (NaOH), biaya pembelian pompa dosing, biaya listrik untuk operasional pompa dosing, dan biaya perlengkapan pipa. Biaya operasional ini dihitung berdasarkan biaya operasional setiap tahun. Rincian harga biaya operasional untuk mencapai pH optimum dengan metode aerasi dapat dilihat pada Tabel 4.24. Rincian perhitungan biaya operasional dapat dilihat pada Lampiran F.

Tabel 4.24 Biaya Operasional dengan Penambahan Bahan Kimia

Komponen	Harga
Pembelian bahan kimia	Rp 3.283.200.000
Pompa dosing	Rp 15.511.282
Listrik untuk operasional pompa dosing	Rp 3.186.378
Perlengkapan pipa	Rp 1.536.150
Total Biaya per Tahun	Rp 3.303.433.810

Berdasarkan Tabel 4.24 dapat diketahui bahwa penggunaan bahan kimia untuk presipitasi *struvite* memiliki kelemahan yaitu dibutuhkan biaya yang besar dalam pembelian bahan kimia, yaitu NaOH yang digunakan untuk meningkatkan pH. NaOH dibutuhkan dalam jumlah yang besar karena tingginya alkalinitas pada air limbah PT Petrokimia Gresik yang menyebabkan air limbah memiliki kemampuan untuk menyangga atau mempertahankan pH-nya. Bahan kimia adalah bahan yang bersifat habis pakai, sehingga akan selalu diperlukan pembelian bahan kimia yang berakibat pada mahal biaya operasional. Oleh karena itu, teknik presipitasi menggunakan penambahan bahan kimia untuk mencapai pH optimum kurang sesuai untuk diaplikasikan pada ke skala industri. Meskipun demikian, metode ini memiliki keunggulan yaitu biaya investasi alat-alat dan biaya listrik yang digunakan lebih murah dibandingkan dengan teknik aerasi.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Teknik presipitasi dapat digunakan untuk *recovery* fosfat dan penambahan aerasi dapat meningkatkan pH hingga mendekati pH optimum presipitasi *struvite*.
2. Laju aerasi optimum pada *recovery* fosfat adalah $16 \text{ LL}^{-1}\text{min}^{-1}$. *Recovery* fosfat yang diperoleh dari teknik ini adalah 99,99%.
3. Pada laju aerasi optimum, maka pH yang dapat dicapai adalah $8,5 \pm 0,2$ dengan rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ untuk pembentukan *struvite* optimum adalah 1,5:15:1.

5.2 Saran

Saran yang diberikan untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut:

1. Diperlukan penelitian dengan metode aerasi *fine bubble aerator* untuk membandingkan efisiensi kenaikan pH dibandingkan dengan menggunakan *air pump aerator*.
2. Diperlukan penelitian lanjutan untuk mengetahui pengaruh rasio molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ dalam presipitasi *struvite* dan pengaruhnya dalam menurunkan *residual* amonium dan *residual* fosfat.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Abe, S., 1995. "Phosphate Removal from Dewatering Filtrate by MAP Process at Seibu treatment plant in Fukuoka City". *Sewage Works in Japan*, 59–64.
- Adli, H. 2012. "Pengolahan Limbah Cair Laboratorium dengan Metode Presipitasi dan Adsorpsi untuk Penurunan Kadar Logam Berat". Depok: Skripsi Program Studi Kimia Universitas Indonesia.
- Ali, M. I., 2007. "Struvite Crystallization in Fed-Batch Pilot Scale and Description of Solution Chemistry Of Struvite". **Trans. I Chem. E, Part A Chem. Eng. Res. Des.** 85: 344-356.
- APHA, AWWA, WPCF. 1999. "Standard Method for The Examination of Water and Wastewater 20th Ed". Washington DC: American Public Health Association.
- Banu, R. J., Do, K. U., dan Yeom, I. T. 2008. "Phosphorus Removal in Low Alkalinity Secondary Effluent Using Alum". **Int. J. Environ. Sci. Tech.** 5, 1: 93-98.
- Çelen, I., Buchanan, J. R., Burns, R. T., Robinson, R. B., dan Raman, D. J. 2007. "Using A Chemical Equilibrium Model to Predict Amendments Required to Precipitate Phosphorus as Struvite in Liquid Swine Manure". **Water Research** 41, 8: 1689-1696.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.01.018>
- Chimenos, J. M, Fernandez, A. I., Hernandez, A., Haurie, L., Espiell, F., dan Ayora, C. 2006. "Optimization of Phosphate Removal in Anodizing Aluminum Wastewater". **Water Research** 40, 1: 137-143.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.033>
- Cho, J. H., Lee, J. E., dan Ra, C. S., 2009. "Microwave Irradiation as A Way to Reutilize the Recovered Struvite Slurry and to Enhance System Performance". **J. Anim. Sci. Technol.** 51: 337–42.
- Cohen, Y. dan Kirchman, H. 2004. "Increasing The pH Of Wastewater to High Levels with Different Gases—CO₂ Stripping". **Water, Air, and Soil Pollution** 159: 265-275

- Colt, J. dan Kroeger E. 2013. "Impact of aeration and alkalinity on the water quality and product quality of transported tilapia-A simulation study". **Aquacultural Engineering** 55, 2013: 46-58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aquaeng.2013.03.002>
- Cusick, D. R. dan Logan, B. E. 2012. "Phosphate Recovery as Struvite Within A Single Chamber Microbial Electrolysis Cell". **Bioresource Technology** 107, 2012: 110-115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.038>
- de Buck, W. 2012. "Struvite Crystallization and Separation in Digested Sludge". Delft, The Netherlands: MSc Thesis Delft University of Technology.
- Dhakar, S. 2008. "A Laboratory Study of Struvite Precipitation for Phosphorus Removal from Concentrated Animal Feeding Operation Wastewater". Missouri, USA: MSc Thesis Missouri University of Science and Technology.
- Ebbers, B., Ottosen, L. M., dan Jensen, P. E. 2015. "Electrodialytic Treatment of Municipal Wastewater and Sludge for The Removal of Heavy Metals and Recovery of Phosphorus". **Electrochimica Acta** 181: 90-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.097>
- Eliaz, N. dan Sridhar T. M. 2008. "Electrocrystallization of Hydroxyapatite and Its Dependence on Solution Conditions". **Cryst. Growth** 8, 11: 3965-3977 <http://dx.doi.org/10.1021/cg800016h>
- Fitriana, A. R. 2016. "Penurunan Amonium dan Fosfat Pada Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Unit Produksi I dan III". Surabaya: Tugas Akhir Jurusan Teknik Lingkungan ITS.
- Forstner, G. 2015. "AirPrex™: Biosolids Treatment Optimization Process with the option of Phosphate Recovery". MWEA - Annual Biosolids Conference
- Garcia-Gonzalez, M. C., Vanotti, M. B., dan Szogi, A. A. 2015. "Recovery of Ammonia from Swine Manure Using Gas-Permeable Membranes: Effect of Aeration". **Journal of Environmental Management** 152, 2015: 19-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.013>
- Gell, K., Ruijter, F. J., Kuntke, P., Graaff, M., Smit, A. L., 2011. Safety and Effectiveness of Struvite from Black Water and Urine as A Phosphorus Fertilizer. **Journal of Agricultural Science** 3: 67-80.

- Hanhoun, M., Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Frèche, M., Pibouleau, L. 2011. "Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach". **Biochemical Engineering Journal** 167, 1: 50-58.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.001>
- Hanani, K. R. dan Muhammad, A. F. 2014. "Studi Pengolahan Limbah Cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik". Surabaya: Kerja Praktik Jurusan Teknik Lingkungan ITS.
- Hao, X.-D., Wang, C. C., Lan, L., dan Van Loosdrecht, M. C. M., 2008. "Struvite Formation, Analytical Methods and Effects of pH and Ca^{2+} ". **Water Science and Technology** 58, 8: 1687-92.
- Huang, H., Xiao, D., Zhang, Q., dan Ding, L. 2014. "Removal of Ammonia from Landfill Leachate by Struvite Precipitation with The Use of Low-Cost Phosphate And Magnesium Sources". **Journal of Environmental Management** 145, 2014: 191-198.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.06.021>
- Huang, H., Zhang, P., Zhang, Z., Liu, J., Xiao, J., dan Gao, F. 2016. "Simultaneous Removal of Ammonia Nitrogen and Recovery of Phosphate from Swine Wastewater by Struvite Electrochemical Precipitation and Recycling Technology". **Journal of Cleaner Production** 127: 302-310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.002>
- Hutnik, N., Kozik, A., Mazieniczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., dan Matynia, A. 2013. "Phosphates (V) Recovery from Phosphorus Mineral Fertilizers Industry Wastewater by Continuous Struvite Reaction Crystallization Process". **Water Research** 47: 3635-3643.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.026>
- Ikhlas, N. 2017. "Pengaruh pH, Rasio Molar, Jenis Presipitan, dan Ion Pengganggu dalam Recovery Amonium dan Fosfat pada Limbah Cair PT Petrokimia Gresik dengan Metode Presipitasi *Struvite*". Surabaya: Thesis Jurusan Teknik Lingkungan ITS.
- Jeong, H., Park, J., dan Kim, H. 2013. "Determination of NH_4^+ in Environmental Water with Interfering Substances Using

- the Modified Nessler Method". **Journal of Chemistry** 2013: 1-9. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/359217>
- Jones, A. G. 2002. **Crystallization Process System**. Butterworth. UK: Heinemann.
- Kataki, S., West, H., Clarke, M., dan Baruah, D.C. 2016. "Phosphorus Recovery as Struvite: Recent Concerns for Use of Seed, Alternative Mg Source, Nitrogen Conservation And Fertilizer Potential". **Resources, Conservation and Recycling** 107: 142-156. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2015.12.009>
- Kim, B. U., Lee, W. H., Lee, H. J., dan Rim, J. M., 2004. "Ammonium Nitrogen Removal from Slurry-Type Swine Wastewater by Pretreatment Using Struvite Crystallization for Nitrogen Control Of Anaerobic Digestion". **Water Sci. Technol.** 49: 215-222.
- Kruk, D. J., Elektorowicz, M., dan Oleoszkiewicz, J. A. 2014. "Struvite Precipitation Using Magnesium Sacrificial Anode". **Journal of Chemosphere** 101: 28-23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.036>
- Kusmayanti, A. dan Febriyani, W. 2013. *Pengelolaan Limbah Cair Unit Produksi III PT Petrokimia Gresik*. Surabaya: Kerja Praktik Jurusan Teknik Lingkungan ITS.
- Le Corre, K., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S. 2005. "Impact of Calcium on Struvite Crystal Size, Shape and Purity". **Journal of Crystal Growth** 283, 3-4: 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.06.012>
- Lee, J. E., Rahman, M. M., dan Ra, C. S. 2009. "Dose Effects of Mg and PO₄ Sources on The Composting of Swine Manure". **Journal of Hazardous Material** 169: 801-807. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.04.026>
- Lei, X., Sugiura, N., Feng, C., dan Maekawa, T. 2007. "Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification". **Journal of Hazardous Materials** 145, 2007: 391-397. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.027>
- Liu, X., Xiang, L., Song, Y., Qian, F., dan Meng, X. 2015. "The Effects and Mechanism of Alkalinity on The Phosphate Recovery from Anaerobic Digester Effluent Using Dolomite

- Lime". **Environ Earth Sci** 2015, 73: 5067-5073.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4335-5>
- Liu, Y. H., Kumar, S., Kwag, J. H., Kim, J. H., Kim, J. D., Ra, C. S. 2011. "Recycle of Electrolytically Dissolved Struvite as An Alternative to Enhance Phosphate and Nitrogen Recovery from Swine Wastewater". **Journal of Hazardous Material** 195: 175-181.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.022>
- Lucia, M. D. dan Kuhn, M. 2013. "Coupling R And PHREEQC: Efficient Programming of Geochemical Models". **Energy Procedia** 40: 464-471.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.08.053>
- Masduqi, A. dan Assomadi, A.F. 2012. "Operasi dan Proses Pengolahan Air". Surabaya: ITS Press.
- Musvoto, E. V., Wentzel, M. C., dan Ekama, G. A. 2000. "Integrated Chemical-Physical Processes Modelling Part II – Simulating Aeration Treatment of Anaerobic Digester Supernatants". **Water Research** 34, 6: 1868-1880.
- Nagul, E. A., McKelvie, I. D., Worsfold, P., dan Kolev, S.D. 2015. "The Molybdenum Blue Reaction for The Determination of Orthophosphate Revisited: Opening The Black Box". **Analytica Chimica Acta** 890, 2015: 60-82.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030>
- Parkhurst, D. L. dan Wissmeier, L. 2015. "Phreeqcrm: A Reaction Module for Transport Simulators Based on The Geochemical Model PHREEQC". **Advances in Water Resources** 2015.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.advwatres.2015.06.001>
- Peraturan Gubernur Jawa Timur No. 72 Tahun 2013 Tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri Dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya.
- Pratama, R. R. P. 2015. "Recovery Amonium dan Fosfat Limbah Cair PT Petrokimia Gresik Melalui Proses Presipitasi Menggunakan Magnesium". Surabaya: Tugas Akhir Departemen Teknik Lingkungan ITS.
- Pujawan, I. N. 2012. "Ekonomi Teknik Edisi Kedua". Surabaya: Penerbit Guna Widya.

- Rahman, M. M., Salleh, M. A. M., Rashid, U. Ahsan, A., Hossain, M. M., dan Ra, C. S. 2014. "Production of Slow Release Crystal Fertilizer from Wastewaters Through Struvite Crystallization – A Review". **Arabian Journal of Chemistry** 7: 139–155
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.007>
- Rahman, M. M., Liu, Y. H., Kwag, J. H., dan Ra, C. S. 2011. "Recovery of Struvite from Animal Wastewater and Its Nutrient Leaching Loss In Soil". **Journal of Hazardous Material** 186: 2026–2030.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.12.103>
- Randall, C. W., Benefield, L. D., Butth, D. 1982. "The Effects of Temperature on the Biochemical Reaction Rates of the Activated Sludge Process". **Water Science and Technology** 14, 1-2: 413-430.
- Ronteltap, M., Maurer, M., dan Gujer, W. 2007. "Struvite Precipitation Thermodynamics in Source-Separated Urine". **Water Research** 5: 977-984.
- Roy, E. D. 2017. "Phosphorus Recovery and Recycling with Ecological Engineering: A Review". **Ecological Engineering** 98, 2017: 213-227.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.10.076>
- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., dan Parkin, G. F. 2003. "Chemistry for Environmental Engineering and Science 5th Ed". New York: McGraw-Hill.
- Shepherd, J. G., Sohi, S. P., dan Heal, K. V. 2016. "Optimising The Recovery and Re-Use of Phosphorus from Wastewater Effluent For Sustainable Fertiliser Development". **Water Research** 94: 155-165.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.038>
- Song, Y., Bian, C., Li, Y., Tong, J., dan Xia, S. 2016. "Electrochemical Determination of Phosphate in Freshwater Free of Silicate Interference". **Journal of Biomedical Sciences** 5, 2: 1-7.
<http://dx.doi.org/10.21767/2254-609X.100027>
- Srinath, E. G., dan Loehrer, R. C. 1974. "Ammonia Desorption by Diffused Aeration". **Journal of Water Pollution Control Federation** 46, 8: 1939-1957.

- Stolzenburg, P., Capdevielle, A., Teychené, S., dan Biscans, B. 2015. "Struvite Precipitation with MgO As a Precursor: Application to Wastewater Treatment". **Chemical Engineering Science** 133, 2015: 9-15.
- Suguna, K., Thenmozhi, M., dan Sekar, C. 2012. "Growth, Spectral, Structural and Mechanical Properties of Struvite Crystal Grown in Presence of Sodium Fluoride". **Bulletin of Materials Science**. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-012-0322-6>
- Suzuki, K., Tanaka, Y., Kuroda, K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T., dan Waki, M., 2007. "Removal and Recovery of Phosphorous from Swine Wastewater By Demonstration Crystallization Reactor And Struvite Accumulation Device". **Bioresour. Technol.** 98: 1573–1578.
- Wang, J. 2003. "Physical and Chemical Factors in Struvite Precipitation in CAFO Wastewater"
- Wang, J., Burken, J. G., dan Zhang, X. Q. 2006. "Effect of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation". **Water Environment Research** 78: 125–132.
- Warmadewanthi dan Liu, J.C. 2009. "Recovery of Phosphate and Ammonium as Struvite from Semiconductor Wastewater". **Separation and Purification Technology** 64: 368–373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.040>
- Yetilmezsoy, K. dan Zengin, Z. S. 2009. "Recovery of Ammonium Nitrogen from The Effluent of UASB Treating Poultry Manure Wastewater by MAP Precipitation As A Slow Release Fertilizer". **Journal of Hazardous Material** 166: 260–269.
- Yulfiperius, Toelihere, M. R., Affandi, R., dan Sjafei, D. S .2004. "Pengaruh Alkalinitas Terhadap Kelangsungan Hidup dan Pertumbuhan Ikan Lalawak *Burbodes sp*". **Jurnal Iktiologi Indonesia** 4, 1: 1-5.
- Zeng, L. dan Li, X. 2006. "Nutrient Removal from Anaerobically Digested Cattle Manure by Struvite Precipitation". **Journal of Environmental Engineering and Science** 5: 285-294.
- Zhang, T., Ding, L., dan Ren, H. 2009. "Pretreatment of Ammonium Removal from Landfill Leachate by Chemical

- Precipitation". **Journal of Hazardous Material** 166: 911–915. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.101>
- Zhang, T., Li, P., Fang, C., dan Jiang, R. 2014. "Phosphate Recovery from Animal Manure Wastewater By Struvite Crystallization And CO₂ Degasification Reactor". **Ecol Chem Eng S** 21, 1: 89-99. <http://dx.doi.org/10.2478/eces-2014-0008>
- Zhang, X. L., Yan, S., Tyagi, R. D., dan Surampalli, R. Y. 2013. "Odor Control in Lagoons". **Journal of Environmental Management** 124, 2013: 62-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.022>
- Zhao, Q. B., Ma, J., Zeb, I., Yu, L., Chen, S., Zheng, Y. M., dan Frear, C. 2015. "Ammonia Recovery from Anaerobic Digester Effluent through Direct Aeration". **Chemical Engineering Journal** 2015: 1-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.113>
- Zhou, K., Barjenbruch, M., Kabbe, C., Inial, G., dan Remy, C. 2017. "Phosphorus Recovery from Municipal and Fertilizer Wastewater: China's potential and perspective". **Journal of Environmental Sciences** 52: 151-159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2016.04.010>
- Zohar, I., Ippolito, J. A., Massey, M. S., dan Litaor, I. M. 2017. "Innovative Approach for Recycling Phosphorous from Agrowastewaters Using Water Treatment Residuals (WTR)". **Chemosphere** 168: 234-243. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.041>

LAMPIRAN A

Penggunaan Aplikasi PHREEQC

a. Penggunaan Aplikasi dan *Input Data*

Langkah-langkah untuk menggunakan aplikasi PHREEQC adalah sebagai berikut:

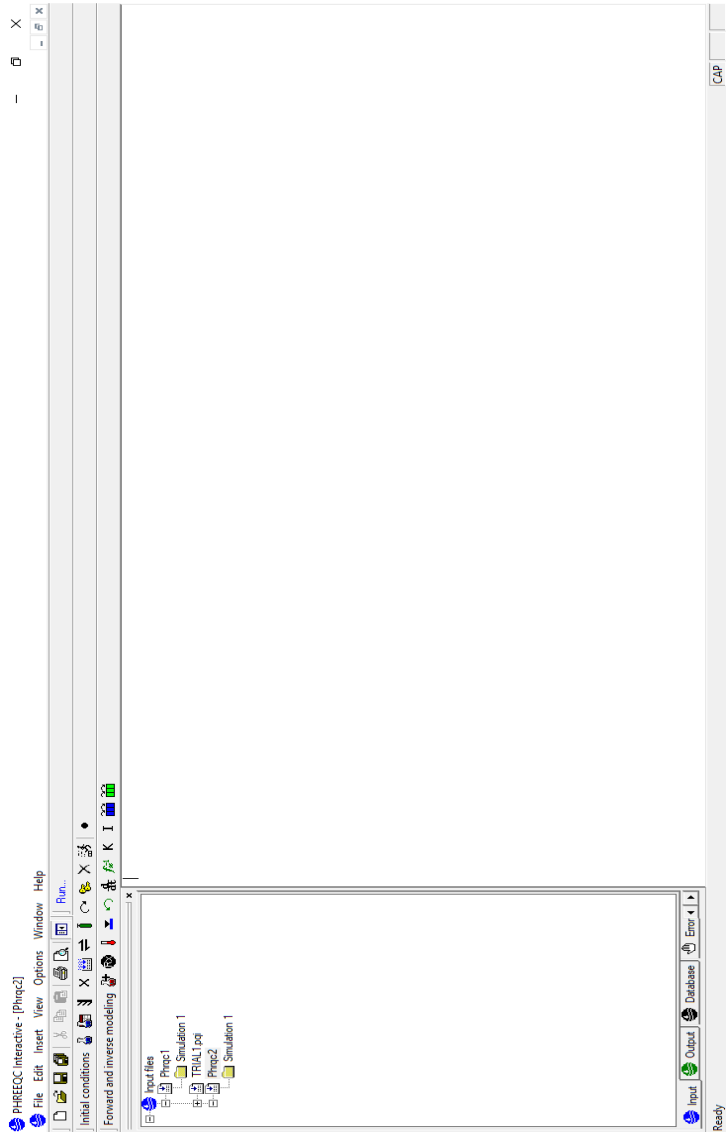
1. Mula-mula, tampilan *workspace* kosong akan muncul setelah aplikasi ini dibuka. Masukkan data yang diinginkan untuk *running* di layar utama. Gambar 2.6 menunjukkan tampilan aplikasi PHREEQC.
2. Beri judul file (TITLE) dan jenis larutan yang digunakan (SOLUTION), misalkan *wastewater*.
3. Untuk proses presipitasi, input data yang dibutuhkan berupa konsentrasi setiap spesies (mg/L, molal, atau mEq/L), dan *initial pH*.
4. Tuliskan reaksi yang digunakan sebagai SOLUTION_MASTER SPECIES dan SOLUTION SPECIES. Pengguna bisa menambahkan reaksi stokiometri dan konstanta kesetimbangan yang dibutuhkan dari setiap reaksi berdasarkan literatur yang ada. Data yang wajib ada adalah nilai log K dan delta H.
5. Tuliskan $\text{Fix_H}^+ \text{H}^+ = \text{H}^+$ apabila pH di akhir reaksi dijaga tetap (pH pada kondisi setimbang).
6. Tuliskan reaksi-reaksi pengendapan yang diprediksikan akan terbentuk dari spesies-spesies yang telah di-*input* pada langkah nomor 3 di bawah menu PHASES beserta nilai log K dan delta H-nya.
7. Tuliskan nama endapan yang diharapkan terbentuk di bawah menu EQUILIBRIUM PHASES. Sebelum menuliskan nama endapan, tepat di bawah EQUILIBRIUM PHASES dituliskan Fix_H^+ yang diinginkan, misalnya 8.
8. Output model ini dapat dimulai dengan *click* "RUN" kemudian "START".
9. Tombol "DISMISS" muncul ketika kalkulasi lengkap atau diakhiri. Folder *output* akan terbuka dengan

melakukan *click*. File akan tersimpan dengan nama file *TITLE.pqi*.

b. Output Data

Output model ini akan muncul dengan nama file *TITLE.pqo*. Hasil menunjukkan kondisi larutan, seperti kekuatan ionik, pH, kesetimbangan ion, jenis dan konsentrasi presipitat, dan sebagainya. Saturation Index (SI) akan menunjukkan angka 0 pada presipitat yang terbentuk.

Gambar-gambar tampilan aplikasi PHREEQC ditunjukkan pada Gambar 1, Gambar 2, dan Gambar 3.



Gambar 1. Tampilan Awal Aplikasi PHREEQC



“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN B

Prosedur Analisis Laboratorium

A. Pembuatan Kurva Kalibrasi Fosfat

• Alat dan Bahan

1. Larutan stok fosfat 0,7165 g KH_2PO_4 dilarutkan dalam labu ukur 1 L menggunakan *aquadest*.
2. Larutan *ammonium molybdate* dibuat dengan cara melarutkan 12,5 gr *ammonium molybdate* ke dalam 43,75 mL *aquadest* kemudian ditambahkan 70 mL asam sulfat 1 M, lalu ditambahkan *aquadest* sampai volumenya 250 mL.
3. Larutan klorid timah dibuat dengan cara melarutkan 2,5 mL SnCl_2 ke dalam 100 mL gliserol.

• Prosedur Percobaan

1. Membuat variasi konsentrasi sampel fosfat dengan cara mengencerkan larutan stok fosfat.
2. Tambahkan 0,4 mL larutan *ammonium molybdate*
3. Tambahkan 1 tetes larutan klorid timah.
4. Homogenkan dan biarkan selama 10 menit
5. Baca absorbansi larutan stok fosfat pada panjang gelombang yang berbeda-beda untuk mencari panjang gelombang optimum.
6. Baca absorbansi masing-masing sampel fosfat pada spektrofotometer dengan panjang gelombang optimum yang diperoleh.

B. Analisa Fosfat

• Alat dan Bahan

1. Larutan *ammonium molybdate*
2. Larutan klorid timah
3. *Beaker glass* 50 mL 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Labu pengencer 25 mL
6. Pipet 10 mL dan 1 mL

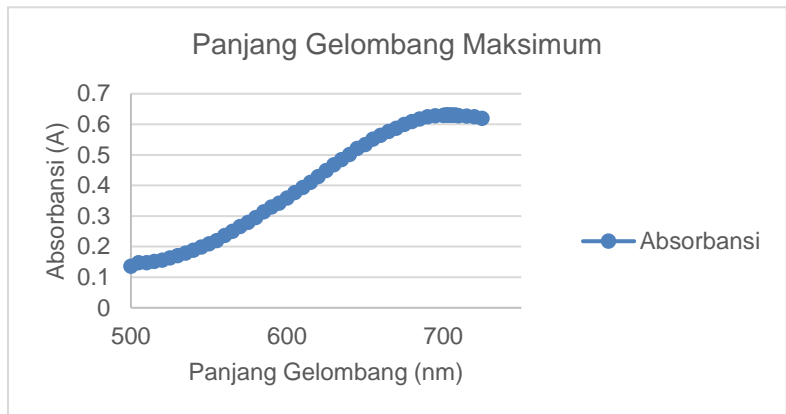
• Prosedur Percobaan

1. Encerkan sampel secara bertahap dalam labu pengencer 25 mL.
2. Ambil 2 buah beaker glass 50 mL, isi masing-masing *beaker glass* dengan sampel limbah dan *aquadest* (sebagai blanko) sebanyak 10 mL.

3. Tambahkan 0,4 mL larutan *ammonium molybdate*
4. Tambahkan 1 tetes larutan klorid timah.
5. Homogenkan dan biarkan selama 10 menit
6. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang optimum.
7. Hitung kadar fosfat berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana x adalah kadar fosfat dan y adalah nilai absorbansi.

Tabel 1. Panjang Gelombang Optimum Fosfat

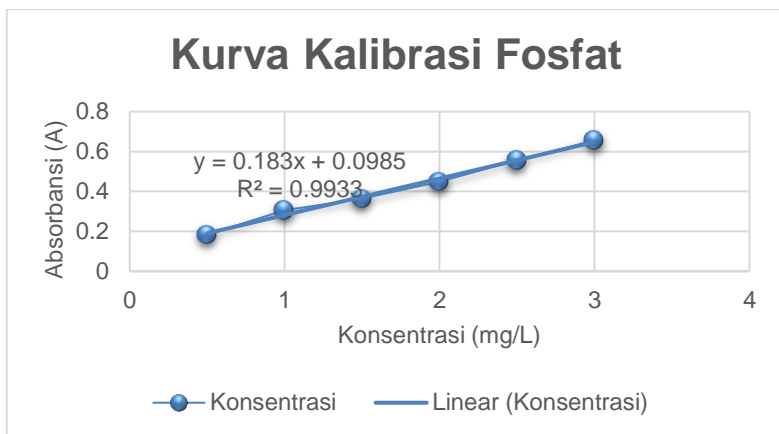
Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi (A)	Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi (A)
500	0,137	635	0,485
505	0,148	640	0,502
510	0,148	645	0,522
515	0,152	650	0,534
520	0,156	655	0,552
525	0,164	660	0,565
530	0,171	665	0,577
535	0,179	670	0,588
540	0,189	675	0,6
545	0,199	680	0,61
550	0,21	685	0,618
555	0,22	690	0,625
560	0,237	695	0,629
565	0,251	700	0,63
570	0,266	701	0,631
575	0,28	702	0,631
580	0,296	703	0,632
585	0,315	704	0,631
590	0,33	705	0,631
595	0,343	706	0,631
600	0,359	707	0,631
605	0,377	708	0,631
610	0,394	709	0,63
615	0,411	710	0,629
620	0,43	715	0,627
625	0,449	720	0,625
630	0,468	725	0,62



Gambar 1. Panjang Gelombang Maksimum Fosfat

Tabel 2. Kurva Kalibrasi Fosfat

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (A)
0,5	0,183
1	0,305
1,5	0,364
2	0,449
2,5	0,556
3	0,656



Gambar 2. Kurva Kalibrasi Fosfat

C. Analisa Amonium

• Alat dan Bahan

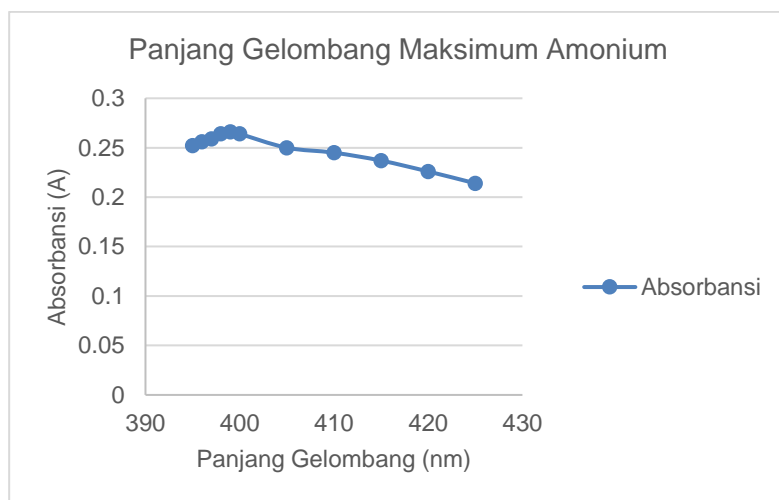
1. Larutan garam signet
2. Larutan *Nessler*
3. *Beaker glass* 50 mL 2 buah
4. Spektrofotometer dan kuvet
5. Labu pengencer 25 mL
6. Pipet 10 mL dan 1 mL

• Prosedur Percobaan

1. Encerkan sampel secara bertahap dalam labu pengencer 25 mL
2. Ambil 2 buah beaker glass 50 mL, isi masing-masing erlenmeyer dengan sampel limbah dan aquadest (sebagai blanko) sebanyak 10 mL.
3. Tambahkan 0,4 mL larutan *Nessler*.
4. Tambahkan 0,5 mL larutan garam signet.
5. Homogenkan dan biarkan selama 10 menit.
6. Baca absorbansinya pada spektrofotometer dengan panjang gelombang optimum.
7. Hitung kadar amonium berdasarkan persamaan garis pada kurva kalibrasi, dimana x adalah kadar amonium dan y adalah nilai absorbansi.

Tabel 3. Panjang Gelombang Optimum Amonium

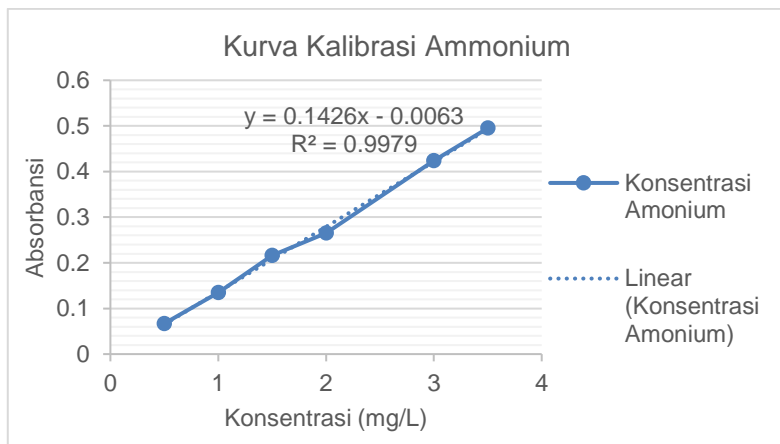
Panjang Gelombang (nm)	Absorbansi (A)
395	0,252
396	0,256
397	0,259
398	0,264
399	0,266
400	0,264
405	0,25
410	0,245
415	0,237
420	0,226
425	0,214



Gambar 3. Panjang Gelombang Maksimum Amonium

Tabel 4. Kurva Kalibrasi Amonium

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (A)
0,5	0,067
1	0,135
1,5	0,216
2	0,265
3	0,424
3,5	0,495



Gambar 4. Kurva Kalibrasi Amonium

D. Analisa Sulfat

• Alat dan Bahan

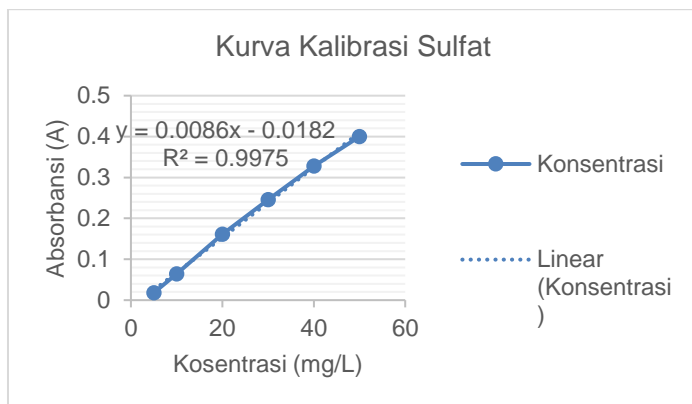
1. Larutan *sald acid*
2. Kristal $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
3. *Aquadest*
4. Kertas saring

• **Prosedur Percobaan**

1. Menyaring sampel menggunakan kertas saring lalu memasukkan 25 mL sampel yang telah disaring ke dalam erlenmeyer.
2. Mengambil 25 mL aquadest sebagai blanko dan memasukkannya ke dalam erlenmeyer.
3. Menambahkan 2,5 mL larutan sald acid ke dalam masing-masing erlenmeyer menggunakan pipet.
4. Menambahkan 1 spatula kristal $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ke dalam masing-masing erlenmeyer.
5. Mengaduk dan membiarkan sampel dan blanko selama 4 menit.
6. Membaca absorbansi sampel menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 420 nm dan menghitung konsentrasi sulfat menggunakan kurva kalibrasi.

Tabel 5. Kurva Kalibrasi Sulfat

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (A)
5	0,018
10	0,064
20	0,161
30	0,246
40	0,328
50	0,4



Gambar 5. Kurva Kalibrasi Sulfat

E. Analisa Fluorida

• Alat dan Bahan

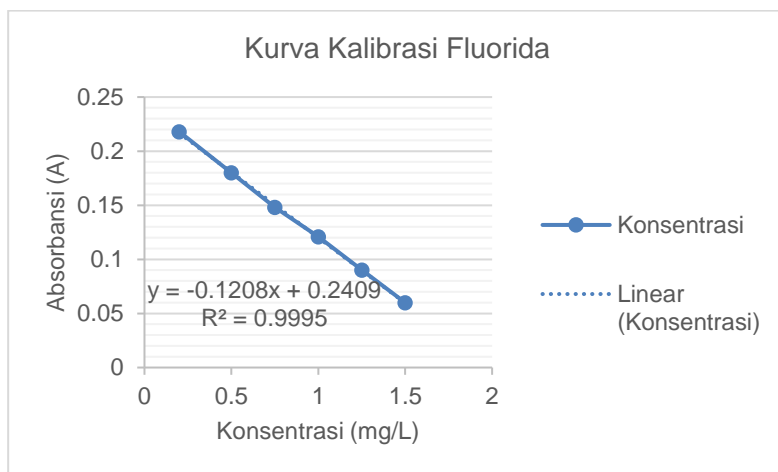
1. Spektrofotometer dan kuvet
2. Neraca analitik
3. *Aquadest*
4. NaF
5. HCl pekat
6. Zirkonil klorida oktahidrat ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)
7. Garam SPADNS atau Natrium 2-(para sulfopenilazo) 1,8-dihidroksi-3,6-naftalen disulfonat
8. Natrium arsenit (NaAsO_2)

• Prosedur Percobaan

1. Menyiapkan 2 buah erlenmeyer untuk sampel dan juga untuk blanko.
2. Blanko dibuat dengan cara mengencerkan 10 mL larutan SPADNS dengan aquadest sampai dengan volumenya 100 mL kemudian menambahkan 7 mL HCl pekat yang telah diencerkan menjadi 10 mL. Larutan tersebut selanjutnya dihomogenkan dan ditambahkan dengan 5 gram NaAsO_2 , lalu diencerkan hingga volume 1000 mL.
3. Mengambil 50 mL sampel dan juga 50 mL blanko.
4. Menambahkan 10 mL larutan SPADNS-Asam zirkonil klorida ke dalam sampel dan blanko, lalu dikocok hingga homogen.
5. Membaca konsentrasi sampel pada panjang gelombang nm.

Tabel 6. Kurva Kalibrasi Fluorida

Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi (A)
0,2	0,218
0,5	0,18
0,75	0,148
1	0,121
1,25	0,09
1,5	0,06



Gambar 6. Kurva Kalibrasi Fluorida

F. Analisa DO

• Alat dan Bahan

1. Larutan mangan sulfat (MnSO_4)
2. Larutan Alkali-Iodida-Azida
3. Indikator amilum 0,5%
4. Larutan natrium tiosulfat 0,0125 N
5. Larutan asam sulfat (H_2SO_4) pekat
6. Botol winkler 1 buah

7. Buret 25 mL atau 50 mL
8. Pipet 10 mL, 5 mL
9. Gelas ukur 100 mL 1 buah
10. Erlenmeyer 250 mL 1 buah

• **Prosedur Percobaan**

1. Ambil sampel langsung dari lokasi sampel dengan cara memasukkan botol winkler ke dalam air sampai botol penuh dan tutup.
2. Tambahkan 1 mL larutan mangan sulfat.
3. Tambahkan 1 mL larutan alkali-iodida-azida.
4. Botol ditutup lagi dengan hati-hati agar tidak ada udara terperangkap dari luar, kemudian balik-balikkan botol beberapa kali.
5. Biarkan gumpalan mengendap selama 5-10 menit.
6. Tambahkan 1 mL asam sulfat pekat, tutup dan balik-balikkan botol beberapa kali sampai endapan hilang.
7. Tuangkan air dalam botol sebanyak 100 mL dengan menggunakan gelas ukur 100 mL, masukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL.
8. Titrasi dengan larutan natrium tiosulfat 0,0125 N hingga warna menjadi coklat muda.
9. Tambahkan 3-4 tetes indikator amilum dan titrasi lagi dengan natrium tiosulfat sampai warna biru hilang yang pertama kali (setelah beberapa menit akan timbul lagi).
10. Hitung DO dengan menggunakan rumus:

$$DO \text{ (mg/L)} = \frac{a \times N \times 8000}{100 \text{ ml}}$$

Dimana:

DO = oksigen terlarut

a = volume titrasi natrium tiosulfat

N = normalitas larutan natrium tiosulfat

G. Analisa COD

• **Alat dan Bahan**

1. Larutan kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) 0,1 N.
2. Kristal perak sulfat ($AgSO_4$) yang dicampur dengan asam sulfat (H_2SO_4)
3. Kristal merkuri sulfat ($HgSO_4$)
4. Larutan standar FAS

5. Larutan indikator ferroin
6. Buret 50 mL
7. Erlenmeyer COD 2 buah
8. Alat refluks dan pemanasnya
9. Pipet 10 mL dan 5 mL
10. Beaker glass 50 mL

- **Prosedur Percobaan**

1. Masukkan 0,4 g HgSO_4 ke dalam masing-masing erlenmeyer COD.
2. Tuangkan 20 mL sampel dan 20 mL *aquadest* (blanko) ke dalam masing-masing erlenmeyer COD.
3. Tambahkan 10 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 N.
4. Tambahkan 30 mL larutan campuran AgSO_4 dan H_2SO_4 .
5. Alirkan air pendingin pada kondenser dan pasang erlenmeyer COD.
6. Nyalakan alat pemanas dan refluks larutan tersebut selama 2 jam.
7. Dinginkan erlenmeyer dan tambahkan *aquadest* melalui kondensor sampai volumenya 150 mL.
8. Lepaskan erlenmeyer dari kondensor dan tunggu hingga dingin.
9. Tambahkan 3-4 tetes indikator ferroin.
10. Titrasikan kedua larutan dengan larutan FAS 0,05 N hingga berwarna merah-coklat.
11. Hitung COD dengan rumus:

$$COD \left(\frac{mg}{L} O_2 \right) = \left\{ \frac{(a - b) \times N \times 8000}{volume\ sampel} \right\} \times f \times p$$

Dimana:

- a = mL FAS titrasi blanko
- b = mL FAS titrasi sampel
- N = normalitas FAS
- f = faktor (20 : titran blanko kedua)
- p = pengenceran

H. Analisa Alkalinitas

- **Alat dan Bahan**

1. Indikator MO

2. Indikator PP
3. Larutan NaOH 0,1 N
4. Larutan HCl 0,1 N

• **Prosedur Percobaan**

1. Mengambil masing-masing 25 mL sampel lalu memasukkannya ke dalam erlenmeyer.
2. Menambahkan 20 tetes PP pada salah satu erlenmeyer. Apabila hasilnya tidak berwarna, sampel dititrasikan dengan NaOH 0,1 N hingga berubah warna menjadi merah muda (a).
3. Menambahkan 3 tetes MO ke erlenmeyer yang lainnya lalu dititrasikan dengan HCl 0,1 N hingga berubah warna menjadi oranye (b).
4. Menghitung alkalinitas dengan rumus:

Dimana:

a = mL NaOH yang digunakan

b = mL HCl yang digunakan

N = normalitas NaOH atau HCl yang digunakan

$$\text{Alkalinitas} \left(\text{mg} \frac{\text{CO}_2 - \text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{a \times N \times 50000}{\text{mL sampel}}$$

$$\text{Alkalinitas} \left(\text{mg} \frac{\text{HCO}_3 - \text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{b \times N \times 50000}{\text{mL sampel}}$$

LAMPIRAN C

Perhitungan Kebutuhan MgCl_2

Konsentrasi Mg^{2+} yang ditambahkan mengacu pada kadar PO_4^{3-} eksisting pada air limbah. Misalnya rasio molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ sebesar 1,5:15:1 dan konsentrasi PO_4^{3-} pada air limbah sebesar a mg/L. Maka Mg^{2+} yang dibutuhkan sebesar:

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times \text{PO}_4^{3-}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times a \text{ mg/L} : \text{Mr } \text{PO}_4^{3-}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 \times a \text{ mg/L} : 95 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mg}^{2+} = 1,5 a/95 \text{ mmol/L}$$

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) = (1,5 a/95) \text{ mmol/L} \times \text{Mr Mg}$$

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) = (1,5 a/95) \text{ mmol/L} \times 24 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mg}^{2+} (\text{mg/L}) = 0,3789 a \text{ mg/L}$$

Air sampel sebanyak 1 L, maka MgCl_2 yang ditambahkan sebanyak:

$$\text{Berat } \text{MgCl}_2 = 0,3789 a \text{ mg/L} \times 1 \text{ L} \times \text{Mr } \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/24$$

$$\text{Berat } \text{MgCl}_2 = 0,3789 a \text{ mg/L} \times 1 \text{ L} \times 203,30/24$$

$$\text{Berat } \text{MgCl}_2 = 3,209 a \text{ mg}$$

Dengan perhitungan seperti di atas maka MgCl_2 yang ditambahkan adalah:

- Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 1,5:15:1 = 13,4188 g
- Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2:15:1 = 17,8918 g
- Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 2,5:15:1 = 22,3647 g
- Rasio $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 3:15:1 = 26,8377 g

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN D

Perhitungan Kemurnian *Struvite*

Berat atom relatif N (A_r N) = 14 g/mol
 Berat molekul relatif *struvite*, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (M_r *struvite*) = 245,41 g/mol
 $Mol\ 1\ g\ struvite = 1\ g / M_r\ struvite$
 $Mol\ 1\ g\ struvite = 1\ g / 245,41\ g/mol$
 $Mol\ 1\ g\ struvite = 0,00407\ mol/g$
 $NH_4-N\ struvite\ teoritis = A_r\ N \times mol\ 1\ g\ struvite$
 $NH_4-N\ struvite\ teoritis = 14\ g/mol \times 0,00407\ mol/g$
 $NH_4-N\ struvite\ teoritis = 0,057\ g/g$
 $NH_4-N\ struvite\ teoritis = 57\ mg/g$

Berat atom relatif N (A_r N) = 14 g/mol
 Berat molekul relatif *dittmarite*, $MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (M_r *dittmarite*) = 155,33 g/mol
 $Mol\ 1\ g\ dittmarite = 1\ g / M_r\ dittmarite$
 $Mol\ 1\ g\ dittmarite = 1\ g / 155,33\ g/mol$
 $Mol\ 1\ g\ dittmarite = 0,006437\ mol/g$
 $NH_4-N\ dittmarite\ teoritis = A_r\ N \times mol\ 1\ g\ dittmarite$
 $NH_4-N\ dittmarite\ teoritis = 14\ g/mol \times 0,006437\ mol/g$
 $NH_4-N\ dittmarite\ teoritis = 0,09\ g/g$
 $NH_4-N\ dittmarite\ teoritis = 90\ mg/g$

Karena tidak dapat dipastikan bahwa seluruh presipitat yang terbentuk mengandung 6 molekul H_2O , maka perhitungan didasarkan pada NH_4-N *dittmarite* teoritis. Dari hasil penelitian diperoleh kandungan NH_4-N dalam presipitat adalah sebanyak 80,05 mg/g, maka kemurnian presipitat adalah:

$Purity = NH_4-N\ presipitat / NH_4-N\ teoritis$
 $Purity = (80,05\ mg/g / 90\ mg/g) \times 100\%$
 $Purity = 88,94\ \%$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN E

Hasil Penelitian

A. Prediksi Presipitat yang Terbentuk

Tabel 1 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 1:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	2,86E-02	0	2,52E-02	5,52E-03
7,5	3,08E-02	0	2,52E-02	4,80E-03
8	3,374E-02	0	2,52E-02	3,83E-03
8,5	3,906E-02	0	2,51E-02	2,06E-03
9	4,463E-02	0	1,883E-02	0

Tabel 2 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 1,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,04E-02	0	2,53E-02	4,93E-03
7,5	3,25E-02	0	2,53E-02	4,26E-03
8	3,571E-02	0	2,52E-02	3,19E-03
8,5	4,215E-02	3,69E-06	2,52E-02	1,04E-03
9	4,527E-02	4,39E-06	1,427E-02	0

Tabel 3 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 2:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,19E-02	0	2,53E-02	4,47E-03
7,5	3,38E-02	0	2,53E-02	3,85E-03
8	3,712E-02	0	2,53E-02	2,72E-03
8,5	4,416E-02	4,15E-06	2,52E-02	3,79E-04
9	4,530E-02	4,43E-06	1,108E-02	0

Tabel 4 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 2,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,30E-02	0	2,53E-02	4,09E-03
7,5	3,48E-02	0	2,53E-02	3,51E-03
8	3,821E-02	7,75E-07	2,53E-02	2,37E-03
8,5	4,532E-02	4,29E-06	2,52E-02	0
9	4,532E-02	4,44E-06	9,038E-03	0

Tabel 5 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 3:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,40E-02	0	2,53E-02	3,77E-03
7,5	3,56E-02	0	2,53E-02	3,24E-03
8	3,909E-02	2,05E-06	2,53E-02	2,09E-03
8,5	4,54E-02	4,35E-06	2,51E-02	0
9	4,54E-02	4,44E-06	7,61E-03	0

Tabel 6 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 3,5:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,48E-02	0	2,53E-02	3,50E-03
7,5	3,64E-02	0	2,53E-02	3,00E-03
8	3,982E-02	2,76E-06	2,53E-02	1,85E-03
8,5	4,54E-02	4,39E-06	2,50E-02	0
9	4,54E-02	4,45E-06	6,52E-03	0

Tabel 7 Prediksi Presipitat yang Terbentuk pada Rasio 4:15:1 dari Hasil Permodelan PHREEQC (mol/L)

pH	Struvite	Chrysotile	Fluorite	Hydroxyapatite
7	3,56E-02	0	2,53E-02	3,27E-03
7,5	3,70E-02	0	2,53E-02	2,80E-03
8	4,045E-02	3,19E-06	2,52E-02	1,65E-03
8,5	4,54E-02	4,41E-06	2,49E-02	0
9	4,54E-02	4,45E-06	5,61E-03	0

B. Tabel Pengaruh Aerasi terhadap Kenaikan Ph

Tabel 8 Kenaikan pH Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 1,5:15:1

4 LL ⁻¹ min ⁻¹		16 LL ⁻¹ min ⁻¹		32 LL ⁻¹ min ⁻¹	
Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH
1	6,8	1	6,9	1	6,7
2	7	2	7,2	2	7
3	7,2	4	7,5	2,5	7,2
4	7,3	5	7,7	3	7,5
5	7,5	6	7,8	4	7,6
6	7,6	7	7,9	6	7,7
7	7,7	9	8	9	7,8
10	7,8	11	8,1	15	7,9
11	7,9	18	8,2	60	7,9
15	8	32	8,3		
26	8,1	60	8,3		
39	8,2				
60	8,2				

Tabel 9 Kenaikan pH Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2:15:1

4 LL ⁻¹ min ⁻¹		16 LL ⁻¹ min ⁻¹		32 LL ⁻¹ min ⁻¹	
Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH
1	7,3	1	6,8	1	6,5
10	7,7	2	7,1	2	7,1
12	7,8	4	7,5	3	7,4
16	7,9	5	7,8	4	7,6
22	8	7	7,9	6	7,7
32	8,1	10	8	8	7,8
54	8,2	13	8,1	12	7,9
60	8,2	18	8,2	20	8
		28	8,3	60	8
		60	8,3		

Tabel 10 Kenaikan pH Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 2,5:15:1

4 LL ⁻¹ min ⁻¹		16 LL ⁻¹ min ⁻¹		32 LL ⁻¹ min ⁻¹	
Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH
1	6,6	1	6,8	1	6,3
2	6,9	2	6,9	2	7,2
5	7,4	4	7,4	3	7,4
6	7,5	5	7,7	4	7,6
8	7,6	6	7,8	6	7,7
10	7,7	7	7,9	8	7,8
13	7,8	11	8	13	7,9
18	7,9	14	8,1	18	8
27	8	21	8,2	60	8
41	8,1	33	8,3		
60	8,2	60	8,3		

Tabel 11 Kenaikan pH Pada Rasio Molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ 3:15:1

4 LL ⁻¹ min ⁻¹		16 LL ⁻¹ min ⁻¹		32 LL ⁻¹ min ⁻¹	
Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH	Waktu (menit)	pH
1	6,8	1	6,2	1	6,3
2	7	2	6,5	2	7,3
3	7,3	3	6,7	4	7,5
4	7,4	4	7,1	7	7,7
8	7,5	5	7,2	10	7,8
10	7,6	6	7,3	13	7,9
12	7,7	7	7,4	23	8
14	7,8	8	7,5	60	8
20	7,9	9	7,6		
26	8	10	7,7		
39	8,1	13	7,8		
57	8,2	16	7,9		
60	8,2	24	8		
		50	8,2		
		60	8,2		

C. Analisis Alkalinitas Setelah Aerasi Dilakukan

Alkalinitas dalam mg/L CaCO_3

Rasio Molar [Mg ²⁺]: [NH ₄ ⁺]: [PO ₄ ³⁻]	Laju Aerasi (LL ⁻¹ min ⁻¹)		
	4	16	32
1,5:15:1	800	760	680
2:15:1	720	640	580
2,5:15:1	780	760	720
3:15:1	1000	1520	800

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN F

Perhitungan Rinci Biaya Operasional

A. Biaya Operasional dengan Teknik Aerasi

1. Biaya Listrik untuk Operasional Kompresor

Direncanakan debit pengolahan untuk *struvite plant* adalah 100 m³/hari.

Apabila kebutuhan udara adalah 16 L/L.menit dan waktu reaksi adalah 1 jam, maka kebutuhan udara total adalah:

$$\frac{16 \text{ L}}{\text{L menit}} \times \frac{100 \text{ m}^3}{\text{hari}} \times 1 \text{ jam} \times \frac{1 \text{ hari}}{24 \text{ jam}} \times \frac{60 \text{ menit}}{\text{jam}} = 4000 \frac{\text{m}^3}{\text{jam}}$$

Kompresor yang digunakan adalah Aerzen Compressor VML 60 G5-E sebanyak satu buah dengan daya 250 kW.

Total kWh per bulan = 250 kW x 24 jam/hari x 30 hari = 180000 kWh

Total harga listrik = 180000 kWh/bulan x Rp 996,74/kWh = Rp 179.413.200 /bulan = Rp 2.152.958.400 /tahun

2. Biaya Pembelian Kompresor

Kompresor yang digunakan adalah Aerzen Compressor VML 60 G5-E sebanyak satu buah.

Nilai sekarang atau *present worth* dari kompresor dihitung menggunakan teknik depresiasi garis lurus. Metode depresiasi garis lurus didasarkan pada asumsi bahwa berkurangnya nilai suatu aset akan linier atau proporsional dengan umur dari aset tersebut (Pujawan, 2012).

Harga kompresor = Rp 271.080.000

Umur kompresor = 15 tahun

Nilai sisa = Rp 25.000.000

Suku bunga terinflasi = 10%

Besarnya depresiasi tahunan dihitung dengan rumus:

$$D_t = \frac{P-S}{N}, \text{ dimana:}$$

P = nilai sekarang atau *present worth* dari satu atau lebih aliran kas pada suatu titik yang didefinisikan sebagai waktu saat ini

S = perkiraan nilai sisa
 N = jumlah periode pemajemukan

Sehingga:

$$D_t = \frac{271.080.000 - 25.000.000}{15} = 16.405.333$$

Dengan demikian, maka nilai *present worth* dari kompresor adalah:

$$\begin{aligned} P_D &= \text{Rp } 16.405.333 \text{ (P/A, 10\%, 15)} \\ &= \text{Rp } 16.405.333 \times 7,6061 \\ &= \text{Rp } 124.780.606 \end{aligned}$$

3. Biaya Pembelian *Disc Diffuser*

Dibutuhkan 64 buah disc diffuser dengan diameter 9", sehingga harga disc diffuser = Rp 367.367 x 64 = Rp 23.511.488

Harga *disc diffuser* = Rp 23.511.488

Umur *disc diffuser* = 35 tahun

Nilai sisa = Rp 5.000.000

Suku bunga terinflasi = 10%

$$\begin{aligned} D_t &= \frac{P-S}{N} \\ &= \frac{23.511.488 - 5.000.000}{35} \\ &= 528.899 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_D &= \text{Rp } 528.899 \text{ (P/A, 10\%, 35)} \\ &= \text{Rp } 528.899 \times 9,6442 \\ &= \text{Rp } 5.100.814 \end{aligned}$$

4. Biaya Pembelian Perlengkapan Pipa

Biaya pembelian perlengkapan pipa diperkirakan adalah Rp 10.000.000.

Harga pipa = Rp 10.000.000

Umur pipa = 10 tahun

Nilai sisa = Rp 5.000.000

Suku bunga terinflasi = 10%

$$\begin{aligned} D_t &= \frac{P-S}{N} \\ &= \frac{10.000.000 - 5.000.000}{10} \\ &= 500.000 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_D &= \text{Rp } 500.000 \text{ (P/A, 10\%, 10)} \\ &= \text{Rp } 500.000 \times 6,1446 \end{aligned}$$

$$= \text{Rp } 3.072.300$$

B. Biaya Operasional dengan Penambahan Bahan Kimia

1. Biaya Pembelian Bahan Kimia

Direncanakan debit pengolahan untuk *struvite plant* adalah $100 \text{ m}^3/\text{hari}$.

Berdasarkan hasil percobaan untuk menaikkan pH dari 6,8 ke 8,5 untuk tiap L limbah dibutuhkan 9 mL NaOH 10 M sehingga jumlah mol OH^- yang ditambahkan = $10 \text{ M} \times 0,009 \text{ L} = 0,09 \text{ mol}$

Massa OH^- yang harus ditambahkan tiap L limbah = $\text{mol} \times \text{Mr OH}^- = 0,09 \text{ mol} \times 17 \text{ g/mol} = 1,53 \text{ gram}$

Massa NaOH yang dibutuhkan tiap L limbah = $\frac{40 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}}{17 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}} \times 1,53 \text{ gram} = 3,6 \text{ gram NaOH}$

Massa total NaOH yang dibutuhkan = $\frac{100 \text{ m}^3/\text{hari}}{0,001 \text{ m}^3} \times 3,6 \text{ gram} = 360000 \text{ gram NaOH/hari} = 0,36 \text{ ton NaOH/hari}$

Apabila NaOH teknis hanya mengandung 75% NaOH dan NaOH pro analys mengandung 95% NaOH, maka kebutuhan NaOH adalah $\frac{95\%}{75\%} \times 0,36 \text{ ton NaOH/hari} = 0,456 \text{ ton NaOH/hari}$

Harga total kebutuhan NaOH dalam 1 bulan = $0,456 \text{ ton NaOH/hari} \times 30 \text{ hari/bulan} \times \text{Rp } 20.000.000/\text{ton} \times 12 \text{ bulan/tahun} = \text{Rp } 3.283.200.000 / \text{tahun}$

2. Biaya Pembelian Pompa Dosing

Digunakan NaOH dengan konsentrasi 10 M dengan laju pembubuhan NaOH adalah 9 mL/L.

Total debit pembubuhan apabila debit limbah $100 \text{ m}^3/\text{hari}$:

$$\frac{9 \text{ mL}}{\text{L}} \times \frac{100 \text{ m}^3}{\text{hari}} \times 1 \text{ jam} \times \frac{1 \text{ hari}}{24 \text{ jam}} \times \frac{10^{-3} \text{ L}}{\text{mL}} \times \frac{10^3 \text{ L}}{\text{m}^3} = 37,5 \frac{\text{L}}{\text{jam}}$$

Digunakan 1 buah dosing pump tipe Groundfos DMX 221 50-10 50 Hz untuk pembubuhan NaOH.

Harga pompa dosing = Rp 28.260.090

Umur pompa dosing = 8 tahun

$$\begin{aligned}
 \text{Nilai sisa} &= \text{Rp } 5.000.000 \\
 \text{Suku bunga terinflasi} &= 10\% \\
 D_t &= \frac{P-S}{N} \\
 &= \frac{28.260.090 - 5.000.000}{8} \\
 &= 2.907.511 \\
 P_D &= \text{Rp } 2.907.511 \text{ (P/A, 10\%, 8)} \\
 &= \text{Rp } 2.907.511 \times 5,3349 \\
 &= \text{Rp } 15.511.282
 \end{aligned}$$

3. Biaya Listrik untuk Operasional Pompa Dosing

Kebutuhan listrik untuk pompa dosing = 0,37 kW x 24 jam/hari x 30 hari/bulan = 266,4 kWh/bulan

Total harga listrik = 266,4 kWh/bulan x Rp 996,74/kWh x 12 bulan/tahun = Rp 3.186.378 /tahun

4. Biaya Pembelian Perlengkapan Pipa

Harga perlengkapan pipa untuk pompa dosing = Rp 5.000.000

$$\begin{aligned}
 \text{Harga pipa} &= \text{Rp } 5.000.000 \\
 \text{Umur pipa} &= 10 \text{ tahun} \\
 \text{Nilai sisa} &= \text{Rp } 2.500.000 \\
 \text{Suku bunga terinflasi} &= 10\% \\
 D_t &= \frac{P-S}{N} \\
 &= \frac{5.000.000 - 2.500.000}{10} \\
 &= 250.000 \\
 P_D &= \text{Rp } 250.000 \text{ (P/A, 10\%, 10)} \\
 &= \text{Rp } 250.000 \times 6,1446 \\
 &= \text{Rp } 1.536.150
 \end{aligned}$$

LAMPIRAN G

Dokumentasi Penelitian



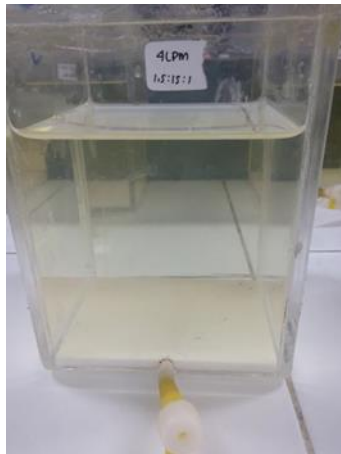
Gambar 1. Lokasi Pengambilan Sampel (Inlet *Point L*)



Gambar 2. Penimbangan Reagen MgCl_2



Gambar 3. Pengamatan pH Selama Proses Presipitasi Menggunakan *Jar Test*



Gambar 4. Pemisahan Supernatan dengan Presipitat yang Terbentuk




Gambar 5. Analisis *Residual* Amonium dan Fosfat Menggunakan Spektrofotometer

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN H

Sertifikat Hasil Analisis Karakteristik Air Limbah



KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT

Gedung Pusat Riset, Lantai Lobby, Kampus ITS Sukolilo - Surabaya 60111
Telp : 031 - 5953759, Fax : 031 - 5955793, PABX : 1404, 1405
<http://www.lppm.its.ac.id>

LAPORAN HASIL PENGUJIAN

Nama Pemilik : Widya Prihesti Iswarani
Alamat Pemilik : Teknik Lingkungan ITS
Nama Contoh : Air Limbah Petrokimia
Deskripsi : Bentuk : Padat/Cair/Gas
Contoh : Volume : -
Kemasan : Botol
Kode Contoh : EI-536

Tanggal Terima : 11 Sep 2017
Tanggal Pengujian : 12 Sep 2017
Tanggal Selesai Pengujian : 14 Sep 2017
Jumlah Contoh : 1

Menyatakan bahwa contoh tersebut di atas telah diuji di Laboratorium Energi & Lingkungan – LPPM ITS.


No.	Nama Contoh	Jenis Uji	Hasil	Satuan	Metode Pengujian
1	Air Limbah Petro	Ca	67,5	ppb	SNI 06-6989.56-2005
		Mg	115,7	ppb	SNI 06-6989.55-2005

Suhu : 20,5°C
Humidity : 59,2%
Analisis : EWY

Catatan:


- Hasil pengujian hanya berlaku dari sampel yang diuji.
- Labotorium tidak bertanggung jawab atas kerugian pada pihak ke tiga.
- Laporan hasil pengujian hanya diperbanyak secara utuh.

Manajer Puncak
 Laboratorium Energi dan Lingkungan



Dr. Ir. Susianto, DEA
 NIP. 19620820 198903 1 004

Manajer Teknis



Vita Yuliana, S.Si
 NIP. 914014001

Gambar 1. Hasil Analisis Kalsium dan Magnesium



LABORATORIUM TAKI
(Teknologi Air dan Konsultasi Industri)
Departemen Teknik Kimia FTI - ITS

Kampus ITS, Keputih - Sukolilo, Surabaya, Telp. 031-5922935
Fax. 031-5922935, E-mail : lab.taki@chem-eng.its.ac.id

KETERANGAN HASIL ANALISA

No.25/LTAKI/IX/2017

Terima dari : **Sdr. Widia**
Mhs T.Lingkungan FTSP-ITS
Surabaya
Jenis contoh : Air Limbahl
Kode contoh : Ex. Petro Kimia Gresik
U. analisa : AL, SiO₂
Diterima tgl. : 13 September 2017

Parameter	Satuan	Hasil analisa	Metode analisa
Al	mg/l	1,15	AAS
SiO ₂	mg/l	0,83	Spektrophotometri

Keterangan :
Hasil analisa tersebut diatas berdasarkan contoh yang kami terima
Surabaya, 13 September 2017



Siti Nurkhamilah, ST, MS, Ph.D
Kepala Laboratorium TAKI

Gambar 2. Hasil Analisis Aluminium dan Silika

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Widya Prihesti Iswarani. Penulis lahir di Kota Kediri, Jawa Timur pada tanggal 14 September 1996. Penulis menempuh pendidikan di SDN Sumput Sidoarjo (2002-2008), SMPN 1 Sidoarjo (2008-2011), dan SMAN 1 Sidoarjo Program IPA (2011-2014). Pada tahun 2014, penulis melanjutkan studi S1 di Departemen Teknik Lingkungan ITS dan diterima melalui jalur SBMPTN dengan nomor registrasi pokok 3314100074. Selama kuliah, penulis

aktif di komunitas Environmental Engineering English Club (EEEC) Himpunan Mahasiswa Teknik Lingkungan ITS. Beberapa prestasi yang pernah diraih adalah menjadi penerima Beasiswa Pembangunan Jaya (2017-2018), Djarum Beasiswa Plus (2016-2017), peserta Tomsk State University Summer School di Rusia (2016), peserta Kumamoto University Spring Program di Jepang (2016), juara III Environmental Technology Competition (2016), dan mahasiswa menginspirasi Teknik Lingkungan (2016). Penulis juga pernah menyumbangkan karya puisi berjudul “Seuntai Kain Nusantara” di buku kumpulan puisi Poetry Contest ITS Expo 2015. Pada tahun 2017, penulis melaksanakan kerja praktik di Star Energy Geothermal Wayang Windu Ltd. Bandung dengan topik Studi Pengelolaan Air Minum dan Air Limbah Domestik. Bagi pembaca yang ingin menyampaikan kritik, saran, dan berdiskusi dapat menghubungi penulis melalui email iswaraniw@gmail.com.